ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

53. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

DREIUNDFÜNFZIGSTER BAND

Mit 287 Textfiguren

(Abgeschlossen Februar—März 1929)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1929

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 1. Februar 1929.

Seite

M. Czerny, Über Photographie im Ultraroten. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1928) 1

G. Szivessy und **Cl. Münster,** Über eine Methode zur Messung schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1928) 13

W. Heitler und **G. Herzberg,** Eine spektroskopische Bestätigung der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1928) 52

B. Trumpy, Bemerkungen zur Frage der Verbreiterung von Spektrallinien. (Eingegangen am 20. Dezember 1928) 57

J. Kudar, Bemerkung zur quantenmechanischen Deutung der Radioaktivität. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Dezember 1928) 61

G. I. Pokrowski, Über einen scheinbaren Mie-Effekt und seine mögliche Rolle in der Atmosphärenoptik. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 20. November 1928) 67

M. Wolf, Die Kristallstruktur des festen Quecksilbers. Mit 4 Abbildungen. Eingegangen am 30. November 1928) 72

K. E. Dorsch und **H. Kallmann,** Über die Bildung von Wasserstoffatomen durch Stoß langsamer Elektronen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1928) 80

A. Läuchli, Zur Absorption der ultravioletten Strahlung in Ozon. (Eingegangen am 7. Dezember 1928) 92

J. Kudar, Zur Quantenmechanik der Radioaktivität. (Eingegangen am 13. Dezember 1928) 95

K. Philipp, Über den Ersatz des Wasserdampfes in der Wilsonschen Nebelkammer bei Atomzertrümmerungsversuchen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hahn-Meitner.) (Eingegangen am 23. Dezember 1928) . 100

N. v. Raschevsky, Über Hysterese-Erscheinungen in physikalisch-chemischen Systemen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1928) . . 102

N. v. Raschevsky, Über Gleichgewichte und Reaktionen in Systemen mit sehr großer spezifischer Oberfläche. Mit 2 Abbild. (Eingegang. am 2. Nov. 1928) 107

E. Chalfin, Über die γ-Strahlung der Radioelemente. (Eingegangen am 10. Dezember 1928) 130

J. Kudar, Zur Quantenmechanik der Radioaktivität. II. (Eingegangen am 18. Dezember 1928) 134

V. Fischer, Beiträge zur Thermodynamik der Gemische. (Eingegangen am 20. Dezember 1928) 138

Seite

Tokio Takeuchi, Über die Superdispersion. (Eingegangen am 9. Januar 1929) 148

M. Broszko, Über die Grundprinzipien der speziellen Relativitätstheorie Einsteins. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Dezember 1928) . . 151

Fr. Klingelfuss, Die Funkenspannung bei Drucken $p < 760$ mm Hg und das Minimumpotential, unter Berücksichtigung der Elektrodenfunktion dargestellt. (Dritter Nachtrag.) (Eingegangen am 12. Dezember 1928) . . 154

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 12. Februar 1929.

O. Klein, Die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der relativistischen Dynamik von Dirac. (Eingegangen am 24. Dezember 1928) 157

J. Kudar, Wellenmechanische Begründung der Nernstschen Hypothese von der Wiederentstehung radioaktiver Elemente. (Eingegangen am 28. Januar 1929) 166

F. Reiche, Zur quantenmechanischen Dispersionsformel des atomaren Wasserstoffs im Grundzustand. (Eingegangen am 22. Dezember 1928) 168

Max Steenbeck, Zur Entstehung des normalen Kathodenfalles. (Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckertwerke.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1928) 192

Gustav Kettmann, Beiträge zur Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen. (Mitteilung aus dem Physikalisch-Technischen Laboratorium der Betriebskontrolle Oppau der I. G. Farbenindustrie A. G.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1928) 198

Antonio Carrelli, Über die Theorie der sensibilisierten Fluoreszenz. (Eingegangen am 14. Dezember 1928) 210

F. Bloch, Zur Suszeptibilität und Widerstandsänderung der Metalle im Magnetfeld. (Eingegangen am 15. Dezember 1928) 216

Sigge Björck, Eine neuentdeckte Beziehung zwischen den Grenzfrequenzen in der charakteristischen Röntgenstrahlung. (Eingegangen am 21. Dezember 1928) 228

W. Ehrenberg, Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Graphit. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1928) 234

M. Herzberger, Ein allgemeines optisches Gesetz. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1928) 237

M. Minnaert und **B. van Assenbergh,** Intensitätsmessungen an Fraunhoferschen Linien. (Mitteilung aus der Heliophysikalischen Abteilung des Physikalischen Instituts der Universität Utrecht.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1928) 248

Rudolf Peierls, Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte. (Eingegangen am 24. Dezember 1928) 255

A. Rubinowicz, Zur Frage nach der Intensität der Multipollinien. (Eingegangen am 7. Januar 1929) 267

Hans Reichenbach, Stetige Wahrscheinlichkeitsfolgen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1928) 274

K. C. Kar und **R. C. Mazumdar,** Über das Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz. (Eingegangen am 24. Dezember 1928) 308

A. Piccard und **E. Stahel,** Ein neuer Versuch über die Mitführung des Äthers. (Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von A. Dworsky.) (Eingegangen am 1. Januar 1929) 312

Seite

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 19. Februar 1929.

W. Bothe und **H. Fränz**, Über die Ausbeute bei Atomzertrümmerungsversuchen. (Eingegangen am 29. Dezember 1928) 313

M. Czerny, Zum Raman-Effekt des Quarzes. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1928) 317

A. Ferchmin und **S. Frisch**, Die Duplizität der D-Terme von Kalium und Natrium. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1928) . . 326

Paul Schmudde, Radiometerwirkung an dünnen Blättchen zwischen Platten von verschiedener Temperatur bei hohen Drucken. (Prüfung der A. Einsteinschen Radiometertheorie.) Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1928) 331

W. Orthmann und **Peter Pringsheim**, Über die Breite der Resonanzlinien und die Möglichkeit einer Rotverschiebung von Resonanzlinien durch vielfach wiederholte Streuung. Mit 1 Abbildung. (Eingegang. am 11. Oktober 1928) 367

R. Samuel, Unpolare Bindung und Atomrefraktion. II. (Eingegangen am 6. Dezember 1928) 380

H. Daene und **G. Schmerwitz**, Prüfung der theoretischen Erklärungen der Sekundärelektronenemission von Isolatoren und damit zusammenhängende Erscheinungen. Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1928) 404

H. A. Kramers, Zur Struktur der Multiplett-S-Zustände in zweiatomigen Molekülen. I. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1928) 422

H. A. Kramers, Zur Aufspaltung von Multiplett-S-Termen in zweiatomigen Molekülen. II. (Eingegangen am 28. Dezember 1928) 429

Gr. Landsberg und **M. Leontowitsch**, Über die Intensität und die Temperaturabhängigkeit der Kombinationsstreuung. (Eingeg. am 27. Dezember 1928) 439

G. J. Sizoo, Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Nickel. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1928) 449

D. A. Jackson, Bemerkung zur Arbeit von John B. Taylor: „Das magnetische Moment des Lithiumatoms". (Eingegangen am 26. Januar 1929) 458

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 25. Februar 1929.

F. Waibel, Absorptionsmessungen in der Cäsiumhauptserie, Druckverbreiterung durch Eigendampfdruck. Mit 6 Abbild. (Eingegangen am 10. Januar 1929) 459

M. Berek, Über die wirkliche Abbildung von Nichtselbstleuchtern und ihre Grenzen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Januar 1929) 483

Alexander Goetz, Der photoelektrische Effekt bei Zustandsänderungen der Kathode. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928) . 494

H. Mark und **R. Wierl**, Über die relativen Intensitäten der Starkeffektkomponenten von H_β und H_γ. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928) 526

W. Ewart Williams, Kombination eines Fabry-Perotschen Interferometers mit einem Spektroheliographen zur Bestimmung solarer Geschwindigkeiten und der Drehung der Sonne. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1928) 542

Seite

E. Rupp, Versuche zur Frage nach einer Polarisation der Elektronenwelle. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG, Berlin-Reinickendorf.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1929) 548

H. A. Kramers und **G. P. Ittmann,** Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1929) 553

V. Dolejšek und **K. Pestrecov,** Über die Feinstruktur des K-Niveauverlaufs. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1929) 566

C. Lakeman und **J. Th. Groosmuller,** Über mikroskopische Abbildungserscheinungen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Januar 1929) 574

Steph. van der Lingen, Die Absorptionsspektren des Flußspats. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1928) 581

P. Pattabhiramiah und **A. S. Rao,** Serien im Arsen-VI-Spektrum. (Eingegangen am 17. Dezember 1928) 587

E. Wigner, Eine Bemerkung zu Einsteins neuer Formulierung des allgemeinen Relativitätsprinzips. (Eingegangen am 29. Dezember 1928) 592

Wilhelm Anderson, Zur Theorie von G. I. Pokrowski über die obere Grenze für die Masse eines Sternes. (Eingegangen am 31. Dezember 1928) . . 597

G. Gamow, Bemerkung zur Quantentheorie des radioaktiven Zerfalls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1929) 601

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 2. März 1929.

R. Karnop und **G. Sachs,** Das Fließen von Metallkristallen bei Torsion. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1929) . . 605

H. Rieckhoff und **H. Zahn,** Untersuchungen über die Hochfrequenzleitfähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1929) 619

C. Lakeman und **J. Th. Groosmuller,** Demonstrationsversuche zur mikroskopischen Abbildung. Mit 28 Abbild. (Eingegangen am 16. Januar 1929) 628

D. Enskog, Über den Verlauf der α-Umwandlung. (Eingegangen am 14. Januar 1929) 639

B. B. Ray und **R. C. Mazumdar,** Ursprung der weichen Röntgenstrahlen bei den leichteren Elementen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928) . . . 646

T. L. de Bruin, Über das zweite Funkenspektrum des Kaliums, K III. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928) 658

S. I. Wawilow, Die Lebensdauer der angeregten Moleküle in den wässerigen fluoreszierenden Lösungen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1929) 665

Gottfried Beck, Die zeitliche Quantelung der Bewegung. (Eingegangen am 19. Januar 1929) 675

Hans Reichenbach, Zur Einordnung des neuen Einsteinschen Ansatzes über Gravitation und Elektrizität. (Eingegangen am 22. Januar 1929) 683

V. Ambarzumian, Über eine Frage der Eigenwerttheorie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Dezember 1928) 690

Seite

G. Kurdjumow und **E. Kaminsky**, Eine röntgenographische Untersuchung der Struktur des gehärteten Kohlenstoffstahls. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1929) 696

Z. Wolkowa, Entstehung von Interferenzstreifen in den über eine freie gestörte Flüssigkeitsoberfläche gehenden Strahlen. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1929) 708

Raschco Zaycoff, Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein. (Eingegangen am 13. Januar 1929) 719

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 7. März 1929.

Anton Wegerich, Über eine Ionisationsmethode zur Untersuchung von Korpuskularstrahlen und ihre Anwendung zum Nachweis von Atomtrümmern. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1929) 729

H. Beutler und **B. Josephy**, Resonanz bei Stößen in der Fluoreszenz und Chemilumineszenz. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1928) 747

F. Knauer und **O. Stern**, Intensitätsmessungen an Molekularstrahlen von Gasen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie an der Hamburgischen Universität. Nr. 10.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928) 766

F. Knauer und **O. Stern**, Über die Reflexion von Molekularstrahlen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 11.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928) 779

P. Lukirsky, Über die Polarisation beim Comptoneffekt. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Januar 1929) 792

G. Spiwak, Die Elektronen- und Ionenströme in Gasen bei niedrigen Drucken. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1929) 805

L. Szilard, Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Januar 1928) 840

Peter Preisler, Die Reichweiteschwankungen der α-Strahlen. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1929) 857

Autorenregister 887

Über Photographie im Ultraroten.

Von **M. Czerny** in Berlin*.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1928.)

Die bisher zur Photographie im Ultraroten benutzten Verfahren sind nur etwa bis 2 μ anwendbar. Es erscheint nicht aussichtsvoll, zu versuchen, sie für noch längere Wellen zu entwickeln, da dann die schwarze Strahlung von Zimmertemperatur so merklich wird, daß der Prozeß schon ohne besondere Bestrahlung ablaufen muß. Von dieser Schwierigkeit wird das folgende neue Verfahren nicht betroffen: Auf einer Celluloidmembran wird eine dünne weiße Schicht Naphthalin niedergeschlagen und in einen abgeschlossenen Raum gebracht, der sich mit Naphthalindampf sättigt. Die ultrarote Strahlung wird durch Absorption in Wärme verwandelt und dient dazu, das Naphthalin von der bestrahlten Stelle nach unbestrahlten Stellen hin wegzusublimieren. Es werden die Grenzen und Möglichkeiten des Verfahrens besprochen und Resultate von Versuchen mitgeteilt, die zeigen, daß die Methode durchführbar ist.

Seit Entdeckung der Sensibilisation der photographischen Platten durch Farbstoffe hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Platten über die rote Grenze des Spektrums hinaus für längere Wellen empfindlich zu machen. Es gelang, Platten herzustellen, mit denen man bis in die Gegend von 1 μ arbeiten kann. Diese Verfahren haben eine große praktische Bedeutung für den Spektralbereich des kurzwelligsten Ultrarots erlangt. Wenn man aber bedenkt, daß man mit den bekannten thermischen Instrumenten bis in die Gegend von 400 μ vordringen kann, so sieht man, daß der der Photographie zugängliche ultrarote Spektralbereich verschwindend klein gegenüber dem Gesamtgebiet ist. Noch zwei andere Methoden sind zur Anwendung gekommen. Die eine verwendet die Erscheinung, daß bei einem Zinksulfidschirm, der zur Phosphoreszenz angeregt ist, das Phosphoreszenzlicht unter dem Einfluß einer Ultrarotbestrahlung in kürzerer Zeit emittiert wird als normalerweise, so daß die ultrarot bestrahlten Stellen nach einiger Zeit dunkler erscheinen als die übrigen Teile des Zinksulfidschirms. Mit dieser Methode gelangt man bis in die Gegend von 1,7 μ. Das andere Verfahren geht von der

* Vorgetragen in der Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin (Gauverein der Deutschen Physikalischen Gesellschaft) am 28. Oktober 1928. Die Versuche sind im August 1927 begonnen, mußten dann unterbrochen werden und wurden im August 1928 neu aufgenommen.

Beobachtung aus, daß der Schleier, den man auf einer gewöhnlichen photographischen Trockenlatte durch eine kurze allgemeine Beleuchtung derselben erzeugt hat, durch eine darauf folgende Bestrahlung mit Ultrarot zum Verschwinden gebracht wird. Dies Verfahren hat sich bis zu etwa 1,13 μ als brauchbar erwiesen.

Wenn man sich die Frage vorlegt, ob man versuchen soll, diese Verfahren nach längeren Wellen hin auszubauen, so scheinen mir, ganz abgesehen von dem Umstand, daß es wohl schon von vielen vergeblich versucht worden ist, folgende prinzipielle Bedenken zu bestehen. In der schwarzen Strahlung von Zimmertemperatur, die im Laboratorium herrscht, kommen praktisch gar keine Strahlungsquanten vor, die dem sichtbaren Spektralbereich oder dem anschließenden kurzwelligsten Ultrarot angehören, und ebensowenig sind in der Luft oder den übrigen Stoffen bei Zimmertemperatur Moleküle in merklicher Zahl vorhanden, die in irgend einer Form Energiemengen enthalten, die dem Energieinhalt eines Strahlungsquants aus dem erwähnten kurzwelligen Spektralbereich gleichkämen. Wenn also eine Platte für sichtbare Strahlung oder das kurzwelligste Ultrarot sensibilisiert ist, so ist jedes Quant aus diesem Spektralbereich, das ihr von einer Strahlungsquelle höherer Temperatur zugestrahlt wird, ein Novum, das sie sauber registriert. Anders würden aber die Verhältnisse für eine Platte liegen, die bis 4 μ oder noch weiter ins Ultrarot sensibilisiert wäre. 4 μ-Quanten gibt es in der schwarzen Hohlraumstrahlung von Zimmertemperatur schon in großer Menge, und ebenso kommen unter den Molekülen entsprechende Energiewerte ziemlich häufig vor, so daß der photographische Prozeß schon in der Form einer Dunkelreaktion ablaufen muß, ehe und während die Platte von der eigentlich zu registrierenden Strahlung getroffen wird. Die Platte würde also nicht haltbar sein, sondern sich von selbst verschleiern. Die folgende Zahlentabelle soll zeigen, wie plötzlich sich die äußeren Verhältnisse für einen photographischen Prozeß beim Vordringen ins Ultrarot ändern.

Tabelle 1.

λ	Schwarze Quanten	Äquivalente Entfernung	Molekülzahl	Quantenzahl im Spektrum
$\leq 1\,\mu$	$3{,}0 \cdot 10^{0}$	3330 km	$5.5 \cdot 10^{3}$	$0{,}4 \cdot 10^{16}$
1—1,5 μ	$1{,}9 \cdot 10^{7}$	1,36 km	$5{,}8 \cdot 10^{10}$	$1{,}4 \cdot 10^{16}$
1,5—2	$4{,}0 \cdot 10^{10}$	29 m	$1{,}5 \cdot 10^{14}$	$1{,}5 \cdot 10^{16}$
2—2,5	$3{,}6 \cdot 10^{12}$	3 m	$1{,}6 \cdot 10^{16}$	$1{,}3 \cdot 10^{16}$
2,5—3	$7{,}0 \cdot 10^{13}$	71 cm	$3{,}7 \cdot 10^{17}$	$1{,}0 \cdot 10^{16}$
3—4	$2{,}4 \cdot 10^{15}$	12 cm	$1{,}7 \cdot 10^{19}$	$1{,}4 \cdot 10^{16}$

Die zweite Spalte der Tabelle gibt an, wieviel Quanten aus den verschiedenen Spektralbereichen, die in der ersten Spalte angegeben sind, als schwarze Hohlraumstrahlung des Laboratoriums bei $T = 290^0$ K pro Sekunde auf 1 cm² von beiden Seiten auffallen. Die Zahlen sind nach folgender Formel berechnet:

$$E_\lambda d\lambda = 2\pi \cdot 2c^2 h \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda = h \frac{c}{\lambda} dn,$$

$$n = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} dn = 4\pi c \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda^{-4}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda,$$

$$n = 4\pi c \frac{T^3}{c_2^3} \left[\frac{x_2^2 + 2x_2 + 2}{e^{x_2}} - \frac{x_1^2 + 2x_1 + 2}{e^{x_1}} \right],$$

$$x_1 = \frac{c_2}{\lambda_1 T}, \qquad x_2 = \frac{c_2}{\lambda_2 T}.$$

Die Formel der ersten Zeile besagt, wie groß die Energie ist, die nach dem Planckschen Strahlungsgesetz in Form von unpolarisierter Strahlung von beiden Seiten auf 1 cm² in jeder Sekunde fällt. Die rechte Hälfte der Formel zeigt, wie diese Energie auf dn Quanten der Größe $h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ aufgeteilt ist. Die Formel der zweiten Zeile gibt die Anzahl n der Quanten, die einem endlichen Spektralbereich λ_1 bis λ_2 angehören. In der dritten Zeile ist die Integration ausgeführt, unter der einschränkenden Voraussetzung, daß $\frac{c_2}{\lambda T}$ hinreichend groß gegen 1 ist, so daß man im Planckschen Strahlungsgesetz -1 gegen $e^{\frac{c_2}{\lambda T}}$ vernachlässigen kann, also mit dem Wienschen Strahlungsgesetz rechnen darf. Diese Voraussetzung ist in dem in Betracht kommenden Falle genügend erfüllt. Die Tabelle zeigt, wie außerordentlich schnell die Zahl der schwarzen Quanten zunimmt, wenn man ins Ultrarot vordringt, und wie sich infolgedessen beim Überschreiten eines kleinen Spektralbereiches die äußeren Bedingungen für photochemische Prozesse grundsätzlich ändern.

Um noch mehr zu veranschaulichen, was es heißt, es fällt irgend eine Anzahl Quanten, etwa 10^{12} pro Sekunde, auf 1 cm², ist in Spalte 3 berechnet, in welcher Entfernung man einen Nernstbrenner aufstellen muß, damit er die gleiche Anzahl sichtbarer Quanten pro Sekunde auf 1 cm² fallen läßt, wie in der Spalte 2 angegeben sind. Für die Be-

rechnung ist die im groben zutreffende Annahme gemacht, daß der Nernstbrenner wie ein schwarzer Körper von $T = 2300^0$ K und 0,1 cm² Fläche strahlt. Als Spektralbereich wurden die Wellenlängen von 0,4 bis 0,7 μ oder 4000 bis 7000 Å gewählt. Denkt man sich eine photographische Platte, die für diesen und nur für diesen Spektralbereich gleichmäßig sensibilisiert sei, so dürfte sie wohl nach kurzer Zeit anfangen zu schleiern, wenn der Nernstbrenner in 30 m Entfernung aufgestellt ist, also bei einem Einfall von größenordnungsmäßig 10^{10} Quanten pro Quadratzentimeter und Sekunde.

Diese Betrachtung ist noch insofern unvollständig, als es eigentlich nicht auf die absolute Zahl von Quanten ankommt, die als schwarze Strahlung auf irgend einen Spektralbereich entfallen, sondern auf ihr Verhältnis zu den Quantenzahlen, die man von einer künstlichen Strahlungsquelle in dem gleichen Spektralbereich erhalten kann. Hierüber soll Spalte 5 der Tabelle einen Überblick geben. Es ist ein Spektralapparat angenommen mit einem Spalt 0,2 mm breit und 1 cm lang, auf den eine schwarze Strahlungsquelle von $T = 2300^0$ K abgebildet ist (Nernstbrenner). Der Spektralapparat habe Spiegel von 5 cm Durchmesser und 35 cm Brennweite. 50% der Strahlung sollen verlorengehen durch Reflexion und Abblendung am Prisma. Die Dispersion des Prismenmaterials ist so gedacht, daß der jeweils in Spalte 1 aufgeführte Spektralbereich in ein Band von je 1 cm Länge ausgezogen wird. Unter diesen Umständen gibt die Spalte 5 an, wieviel Quanten pro Sekunde auf 1 cm² des Spektrums in jeden einzelnen Spektralbereich entfallen. Man sieht, daß man im kurzwelligen Ultrarot wesentlich höhere Quantenmengen experimentell realisieren kann als im sichtbaren Spektrum, und daß erst bei 4 μ die Anzahl der Quanten der schwarzen Strahlung an die Quantenzahl herankommt, die man in dem Spektralbereich vom Nernstbrenner erhält.

Schließlich ist in Spalte 4 noch angegeben, wieviel Luftmoleküle bei Atmosphärendruck pro Sekunde aus dem Halbraum auf 1 qcm auftreffen mit einer solchen kinetischen Energie, daß sie der Energie eines Quants aus dem jeweils in Betracht gezogenen Wellenlängenbereich gleichkommt. Wenn $\frac{1}{2}\mu v^2$ die kinetische Energie eines Moleküls ist, so ist $\frac{1}{2}\mu v^2 = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ gesetzt. Ein Molekül der Geschwindigkeit v ist prinzipiell in der Lage, bei einem Stoßprozeß die Ursache eines Quants der Wellenlänge λ zu sein. Die in der Tabelle angegebene Anzahl

von Molekülen ist in bekannter Weise unter Zugrundelegung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung nach folgender Formel berechnet:

$$Z = \pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} n \int_{v_1}^{v_2} v^3 e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} dv,$$

$$Z = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}} \left[\frac{1+y_1}{e^{y_1}} - \frac{1+y_2}{e^{y_2}}\right],$$

$$y_1 = \frac{\mu v_1^2}{2kT} = \frac{1}{kT} \cdot \frac{hc}{\lambda_1}, \qquad y_2 = \frac{\mu v_2^2}{2kT} = \frac{1}{kT} \cdot \frac{hc}{\lambda_2}$$

(n Gesamtzahl der Moleküle pro Kubikzentimeter).

Die Tabelle zeigt, daß etwa 10^4mal mehr Moleküle als Quanten von gleichem Energieinhalt auf eine Fläche auftreffen. Ähnliche Zahlen würde man erhalten, wenn man fragt, wieviel Moleküle eines festen Körpers den betreffenden Energieinhalt aufweisen.

Die obigen Betrachtungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß es aussichtslos erscheint, die gewöhnliche Photographie oder ein ihr äquivalentes Verfahren für längere Wellen als etwa $2\,\mu$ oder höchstens $4\,\mu$ entwickeln zu wollen, da dann gar zu lebhafte Dunkelreaktionen auftreten müssen, die die eigentliche photographische Aufzeichnung behindern oder ganz verdecken.

Im folgenden soll nun eine Art von photographischem Prozeß angegeben werden, bei dem diese Dunkelreaktion zwar auch abläuft, aber unmerklich bleibt und daher die eigentliche photographische Aufzeichnung von beliebig langen Wellen gestattet. Wenn man einen festen Körper, der bei Zimmertemperatur schon einen merklichen Dampfdruck hat, etwa Campher oder Naphthalin, in einer sehr dünnen weißen Schicht ausbreitet und das Ganze in einen abgeschlossenen Raum bringt, der sich mit dem Dampf der betreffenden Substanz sättigt, so wird jede Strahlung, die von außen in den Raum dringt und in der Substanz absorbiert wird, die Substanz an der bestrahlten Stelle erwärmen und veranlassen, daß sie von dieser Stelle wegsublimiert und sich an allen unbestrahlten Stellen niederschlägt. Die bestrahlte Stelle der Schicht wird daher dünner werden und so anzeigen, daß hier Strahlung aufgefallen ist. Wird die Strahlung unterbrochen, so nimmt die Stelle sogleich wieder die allgemeine Zimmertemperatur an und wird nicht mehr dünner. Die Substanz im Gleichgewicht mit ihrem Dampf stellt einen stationären Zustand dar, bei dem ebenso viele Moleküle an jeder Stelle verdampfen wie sich niederschlagen. In diesem Prozeß steckt die erwähnte Dunkelreaktion, die sich hier nicht bemerkbar macht.

Die praktische Ausführung kann folgendermaßen geschehen: Ein Glasrohr von etwa 15 cm Länge und 5 cm Durchmesser wird an einem Ende durch eine Celluloidmembran von etwa $^1/_2\,\mu$ Dicke verschlossen. Die Membran ist vor dem Aufziehen auf der Außenseite berußt*. Das andere Ende des Rohres wird durch einen locker passenden Korken verschlossen. Etwa in der Mitte des Glasrohres befindet sich ein kleines, an einem Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen, das mit einem Heizdraht umwickelt ist. Ein elektrischer Strom wird diesem Heizdraht durch Zuleitungen zugeführt, die durch den Korken hindurchgehen. In das Glasröhrchen kommt Campher, Naphthalin oder eine ähnliche Substanz. Das Ganze wird vertikal aufgestellt, so daß die Membran nach unten kommt (vgl. Fig. 1). Heizt man jetzt das Röhrchen mit dem Campher, so schmilzt er, siedet und bildet einen Camphernebel, der sich überall, auch auf der Membran, niederschlägt. Ist die Schicht so dick, daß sie einen dünnen gleichmäßigen weißen Überzug bildet, der die Interferenzfarben der Membran eben verdeckt, so unterbricht man die Bedampfung, und die Schicht ist fertig. Läßt man nun von außen eine Strahlung auf die berußte Seite der Membran fallen, so wird die Rußschicht an dieser Stelle erwärmt, die Wärme überträgt sich durch die Membran auf die Camphersschicht, und der Campher beginnt von dieser Stelle wegzusublimieren. Eine solche Schicht ist für jede Art von Strahlung, die vom Ruß absorbiert wird, empfindlich**.

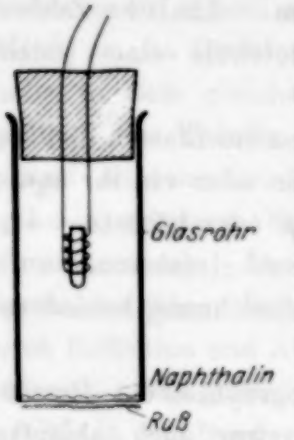


Fig. 1.

Läßt man bei dem eben angegebenen Verfahren den Ruß fort und entwirft ein kontinuierliches Spektrum auf der Membran, so verdampft der Campher nur an den Stellen, wo er von Wellen getroffen wird, die er stark absorbiert, man erhält also das Absorptionsspektrum des Camphers oder der betreffenden Substanz, die man auf der Membran niedergeschlagen hat. Dieses zweite Verfahren zeigt einen wesentlichen Unterschied in der Gradation gegenüber dem Verfahren mit Rußabsorption.

* Vgl. ZS. f. Phys. **34**, 231, 1925.

** Als Vorläufer dieses Verfahrens ist eine Methode anzusprechen, die von Herschel im Jahre 1840 angegeben worden ist. Er tränkt Filtrierpapier mit Alkohol. Wird eine Stelle des Papiers bestrahlt, so trocknet diese schneller auf als die Umgebung. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem obigen Verfahren liegt darin, daß er den Versuch nicht in einer Atmosphäre von Alkoholdampf gemacht hat.

Wenn die Absorption im Ruß erfolgt, so machen starke Intensitätsunterschiede in der auffallenden Strahlung Schwierigkeiten, denn an einer stark bestrahlten Stelle kann schon alles wegsublimiert sein, ehe sich bei einer schwach bestrahlten Stelle etwas bemerkbar macht. Ist aber der Campher selber das absorbierende Medium, so wird er zwar auch an der stärker bestrahlten Stelle zunächst schneller wegsublimieren, wenn die Campherschicht aber dadurch dünn wird, so wird nur noch weniger absorbiert, und es müßte theoretisch unendlich lange dauern, bis alles Material an einer Stelle wegsublimiert ist. In der Tat macht sich bei der praktischen Durchführung der Methode bemerkbar, daß das Verfahren „weicher" arbeitet, d. h. größere Intensitätsunterschiede zur Darstellung bringen kann.

Der Wert der Methode hängt wesentlich davon ab, daß die Sublimation von der bestrahlten zur unbestrahlten Stelle möglichst rasch erfolgt. Es ist daher das nächstliegende, Substanzen zu wählen, die bei Zimmertemperatur schon einen möglichst hohen Sättigungsdruck haben, etwa Campher ($p = 0{,}50$ mm) oder Naphthalin ($p = 0{,}054$ mm). Wie hiernach zu erwarten, arbeitet Campher schneller als Naphthalin. Anders werden aber die Verhältnisse, wenn man die Sublimation nicht bei Atmosphärendruck, sondern unter möglichst niedrigem Gasdruck vor sich gehen läßt. Bekanntlich spielt es für die Geschwindigkeit der Sublimationsprozesse eine wesentliche Rolle, wie schnell die verdampften Moleküle wegdiffundieren können. Die Diffusionsgeschwindigkeit wächst rasch an, wenn man den Gasdruck erniedrigt, und erreicht erst dann einen Grenzwert, wenn die freie Weglänge der Gasmoleküle in die Größenordnung der Gefäßdimensionen kommt, also bei einem Drucke der Größenordnung 0,001 mm Hg. Nun kann man aber bei einer Substanz den Gasdruck nicht unter ihren Sättigungsdruck bringen, man kann daher beim Campher nur bis etwa 1 mm evakuieren, dagegen beim Naphthalin bis etwa 0,1 mm. Geht man bis zu diesen kleinsten anwendbaren Drucken, dann verläuft die Sublimation beim Naphthalin nicht mehr langsamer als beim Campher, sondern ungefähr ebenso schnell. Beim Campher wird durch das Evakuieren eine knapp 100fache Steigerung der Sublimationsgeschwindigkeit erreicht, beim Naphthalin eine etwa 1000fache. Unter diesen Umständen sind die Naphthalinschichten den Campherschichten vorzuziehen, weil sie sich nach der Bestrahlung wirksamer desensibilisieren lassen, indem man sie mit Luft von Atmosphärendruck in Berührung bringt. Versucht man mit Substanzen zu arbeiten, deren Sättigungsdruck wesentlich unter dem des Naphthalins liegt, so kommt

man an eine Grenze, wo die Diffusion nicht mehr wesentlich gesteigert werden kann und sich daher der weniger lebhafte Sublimationsprozeß nicht mehr kompensieren läßt.

Um mit einer gegebenen Energiemenge eine möglichst dicke Schicht wegzusublimieren, muß die Substanz eine möglichst kleine Sublimationswärme besitzen. Die Sublimationswärmen der in Betracht kommenden Substanzen liegen in der Größenordnung von 100 cal/g und unterscheiden sich nicht größenordnungsmäßig. Mit diesem Werte der Sublimationswärme läßt sich leicht berechnen, was man überhaupt günstigstenfalls zu erwarten hat, wenn man mit Hilfe solcher Sublimationsprozesse Strahlungsmessungen machen will. Wird eine Hefnerkerze in 1 m Entfernung von dem Präparat aufgestellt, so fallen bekanntlich $7{,}7 \cdot 10^{-2}$ cal in einer Stunde auf jedes Quadratzentimeter des Präparats. Wenn l die Sublimationswärme pro Gramm und σ seine Dichte ist, so ist eine Kalorie erforderlich zur Sublimation von $\frac{1}{l}$ g oder $\frac{1}{l\sigma}$ cm³. Wenn wir die Annahme machen, daß die einfallende Strahlung der Hefnerkerze restlos zur Sublimation verwendet wird, so werden also unter der Wirkung dieser Bestrahlung pro Stunde $7{,}7 \cdot 10^{-2} \frac{1}{l\sigma}$ cm³ wegsublimieren. Setzt man hier $l = 100$ cal/g und $\sigma = 1$, so ergibt sich $7{,}7 \cdot 10^{-4}$ cm oder 7,7 μ. Das ist kein sehr starker Effekt. Es wird alles darauf ankommen, möglichst geringe Schichtdickenänderungen noch wahrzunehmen.

Diese Zahlen sind unter der günstigsten Annahme gewonnen, daß alle auffallende Strahlung zur Sublimation verwendet wird und nichts durch Wärmeleitung, Strahlung oder dergleichen verlorengeht. Die bisherigen Versuchsergebnisse an Naphthalin im Vakuum von etwa 0,1 mm sprechen dafür, daß man diesen günstigsten Verhältnissen nahekommt. Man kann sich dies auch durch folgende Überlegung klarmachen: Das Molekulargewicht der sublimierenden Substanz sei M, die Zimmertemperatur T^0 abs. Über der Substanz soll sich nur ihr Dampf befinden, dessen Sättigungsdruck p in der Größenordnung von 0,01 mm Hg liegen soll. Einem kleinen Oberflächenelement der Substanz soll genügend Wärme zugeführt werden, daß es um ΔT über die Zimmertemperatur erwärmt wird. Die zugeführte Wärmemenge zerfällt in einen Teil, der zur Deckung der Sublimationswärme erforderlich ist — das ist der nützlich verwendete Teil —, und einen Teil, der zur Deckung der Strahlungs- und Wärmeleitungsverluste erforderlich ist. Der erste Teil läßt sich folgendermaßen ungefähr berechnen: Nach bekannten Formeln der kinetischen Gas-

theorie kann man angeben, wieviel Dampfmoleküle pro Sekunde auf 1 cm² der Substanz auffallen. Die Masse G_T dieser Molekülmenge ist $G_T = 5{,}84 \cdot 10^{-2} \sqrt{M} \frac{p}{\sqrt{T}}$. Unter der Annahme, daß alle auftreffenden Moleküle auf dem festen Körper haftenbleiben und ebenso viele wieder verdampfen, wegen des stationären Zustandes, ist also G_T auch die Anzahl Gramm, die pro Sekunde von einem Quadratzentimeter aus verdampft. Wenn nun ein spezielles Quadratzentimeter der Substanz um ΔT über Zimmertemperatur erwärmt gehalten wird, so sublimiert von diesem Flächenstück pro Sekunde weg

$$G_{T+\Delta T} - G_T = 5{,}84 \cdot 10^{-2} \sqrt{M} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{\sqrt{T}} \right) \Delta T.$$

und wenn l die Sublimationswärme pro Gramm ist, so ist die zur Sublimation erforderliche Wärmemenge

$$Q = l \, (G_{T+\Delta T} - G_T) = 5{,}84 \cdot 10^{-2} \, l \sqrt{M} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{\sqrt{T}} \right) \Delta T.$$

Hierbei wurde die Annahme gemacht, daß der Sättigungsdruck der Substanz sehr gering und die freie Weglänge der Moleküle daher hinreichend groß ist, daß den auftreffenden Molekülen die Temperatur T zugeschrieben werden kann, während das in Betracht gezogene Flächenelement des Körpers selbst die Temperatur $T + \Delta T$ besitzt. Für Naphthalin ist $l = 100$ cal/g, $M = 128$, $p = 0{,}054$ mm für $T = 293$ und $p = 0{,}035$ mm für $T = 288$, daher

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{\sqrt{T}} \right) = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$$

und

$$Q = 1{,}45 \cdot 10^{-2} \, \Delta T \text{ cal/cm}^2 \text{ sec}.$$

Diese Wärmemenge muß also pro Sekunde und Quadratzentimeter zugeführt werden, um die Sublimationswärme zu decken. Andererseits berechnet sich die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Strahlungsverluste auszugleichen, unter der Annahme, daß die Schicht wie ein schwarzer Körper bei der Temperatur $290^0 + \Delta T$ strahlt, nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz zu $Q = 1{,}34 \cdot 10^{-4}$ cal/cm² sec. Diese Wärmemenge ist also 100mal geringer als die zur Sublimation erforderliche. Die übrigen Wärmeverluste durch Leitung in der dünnen Schicht und im umgebenden Gase sind auch nur von der Größenordnung der Strahlungsverluste. Man kann dies durch eine Überschlagsrechnung feststellen oder den bekannten Erfahrungen entnehmen über die Empfindlichkeitssteigerung von flächenhaften Thermoelementen beim Einbringen in ein Vakuum. Es folgt daher zusammenfassend, daß von der Wärme-

menge, die zugeführt werden muß, um das Flächenelement um ΔT über der Temperatur der Umgebung zu halten, der größte Teil zur Deckung der Sublimationswärme verbraucht wird. Die Sublimationsprozesse verlaufen daher mit einem guten Nutzeffekt.

Die bisher wirklich durchgeführten Versuche tragen alle noch einen etwas provisorischen, orientierenden Charakter. Es wurde, wie schon mehrfach erwähnt, mit Campher und Naphthalin gearbeitet. Versuche mit Anthracen ergaben kein befriedigendes Resultat, da der Dampfdruck dieses Materials zu niedrig liegt. Fig. 2 und 3 zeigen photographische Aufnahmen von Naphthalinschichten, auf denen ein kontinuierliches ultrarotes Spektrum entworfen wurde*. Das Naphthalin ist an denjenigen

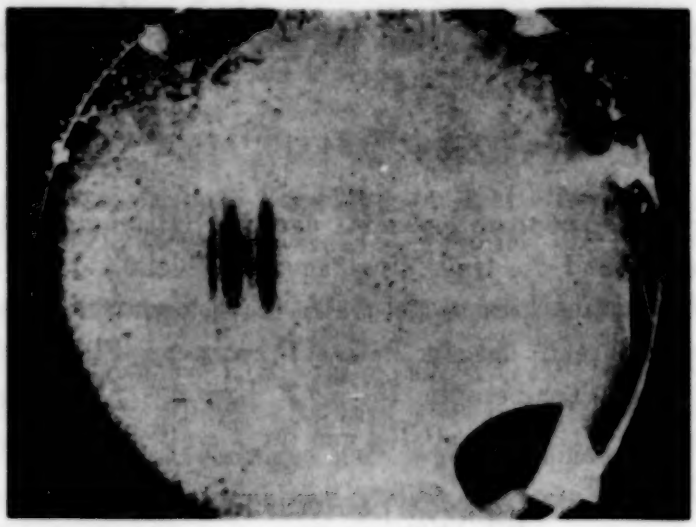


Fig. 2.

Stellen wegsublimiert, wo es von Strahlen getroffen wurde, die es stark absorbiert. Wie die Figuren zeigen, treten diese Stellen sehr deutlich schwarz hervor, wenn man ein schwarzes Stück Papier hinter die Schicht stellt und von vorn beleuchtet. Das Spektrum in Fig. 2 ist mit 20 Minuten Ultrarotbestrahlung erhalten und zeigt vier Absorptionsstellen im Gebiet von etwa 1,5 bis 3,5 μ. Bei der zweiten Aufnahme wurde 90 Minuten lang bestrahlt, dadurch sind die kurzwelligeren Teile überexponiert, es treten aber dafür langwelligere Absorptionsstreifen deutlich auf, besonders einer bei etwa 6 μ**. Während der Bestrahlung befand sich die Schicht

* Die Aufnahmen wurden mit einer photographischen Kamera auf photomechanischen Platten gemacht. Die Abbildungen sind Positive.

** Die Expositionszeit läßt sich um ein Mehrfaches verkürzen, wenn man vor der Schicht zwei kleine Planspiegel so anbringt, daß das Spektrum in seiner Vertikalausdehnung auf ein schmaleres Gebiet konzentriert wird.

in einem Glasrohr, das bis etwa 0,2 mm ausgepumpt war. Ferner war etwas P_2O_5 in dem Rohr als Trockenmittel. Um der ultraroten Strahlung ungehinderten Eintritt in das Rohr zu verschaffen, war ein großes Steinsalzfenster aufgekittet. Als Strahlungsquelle diente ein Nernststift, der auf den Spalt eines Spiegelspektrometers abgebildet war. Das Instrument hatte Hohlspiegel von 5 cm Durchmesser und 35 cm Brennweite. Die Spaltbreite betrug 0,5 mm. Der zweite Spalt war entfernt worden und dafür an seine Stelle die Naphthalinschicht aufgestellt. Das Prisma war ein Flußspatprisma von 54° brechendem Winkel und 4 × 5 cm Seitenfläche.

Mit dem anderen Verfahren, bei dem Ruß als Absorptionsmittel benutzt wird und die Sublimationsschicht nur als Indikator dient, wurden

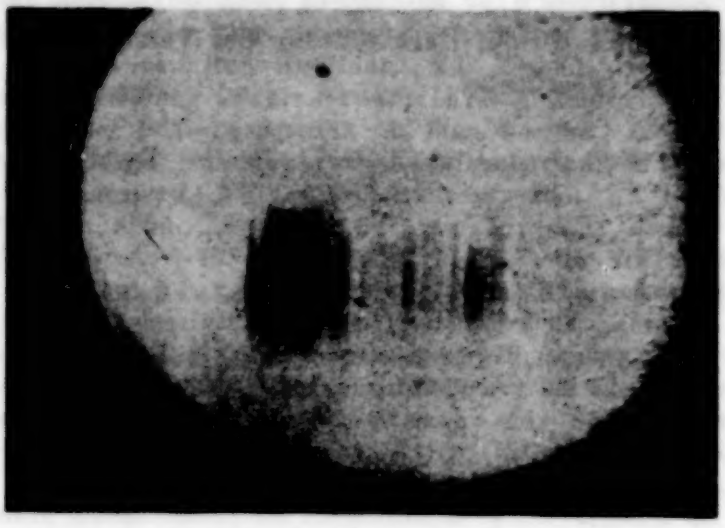


Fig. 3.

bisher im wesentlichen nur Versuche über die erreichbare Empfindlichkeit gemacht. Bei einer Naphthalinschicht unter etwa 0,1 mm Druck kann das bisher erreichte Resultat durch folgende Angaben charakterisiert werden: Wenn man die Strahlung einer in 1 m Entfernung aufgestellten Hefnerkerze durch eine Lochblende von etwa 1 cm Durchmesser auf die Schicht fallen läßt, so hebt sich nach etwa 30 Minuten die bestrahlte Stelle deutlich von der nichtbestrahlten Umgebung ab. Diese Empfindlichkeit ist für manche Zwecke vielleicht schon genügend, die hochempfindlichen Strahlungsmeßinstrumente macht sie aber leider noch nicht entbehrlich. Zum Vergleich sei ein Mikroradiometer der Rubensschen Empfindlichkeit herangezogen. Ein solches Instrument gibt auf einer 5 m entfernten Skale einen Ausschlag von etwa 700 cm bei einer Hefnerkerze in 1 m Abstand. Man muß aber berücksichtigen, daß der Konus

des Instruments den Ausschlag etwa auf das 14fache vergrößert, ohne Konus würden sich also etwa 50 cm Ausschlag ergeben. Eine gute Thermosäule in Luft mit 30 Elementen in Verbindung mit einem Drehspulgalvanometer mittlerer Empfindlichkeit gibt etwa 7 cm Ausschlag bei 1 m Abstand der Hefnerkerze und 5 m Skalenabstand. Die angegebenen Resultate scheinen aussichtsreich genug, um zu versuchen, die Methode weiter zu entwickeln. Die Zahl der möglichen Variationen in der Wahl der absorbierenden Schicht, des Trägermaterials, der sublimierenden Schicht, in der Art des Sichtbarmachens der durch die Sublimation dünn gewordenen Schichtstellen usw. ist sehr groß und läßt noch wesentliche Fortschritte erhoffen.

Herrn Dr. Schmerwitz und Herrn cand. phys. Wurbs bin ich für die Hilfe, die sie mir bei der Durchführung der Versuche geleistet haben, zu großem Danke verpflichtet.

Aus dem Physikal. Institut d. Univ. Berlin, Reichstagsufer 7 bis 8.

Über eine Methode zur Messung schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten.

Von **G. Szivessy** und **Cl. Münster** in Münster i. W.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1928.)

Es wird eine Methode zur Bestimmung der Konstanten der Schwingungsbahn von schwach elliptisch polarisiertem Licht im ultravioletten Spektralbereich angegeben. Dieselbe ermöglicht, das Azimut einer Schwingungsbahn auf Bruchteile einer Minute und eine Elliptizität von der Größe 0,005 mit einer Genauigkeit von rund 1% zu messen. Außerdem wird ein Spektralpolarimeter beschrieben, das für die Ausführung der Methode besonders geeignet ist. — I. Einleitung. a) Ziel der Methode. § 1. Allgemeines über elliptische Polarisation. § 2. Aufgabe der neuen Meßmethode. b) Prinzip der Methode. § 3. Methode von de Sénarmont. § 4. Halbschattenvorrichtung für die Sénarmontsche Methode. § 5. Bestimmung der Konstanten einer Schwingungsbahn im Ultravioletten. II. Das Spektralpolarimeter. a) Bau des Spektralpolarimeters. § 6. Schematische Darstellung des Strahlenganges. § 7. Der Polarisationsapparat. § 8. Der Spektrograph. b) Meßtechnisches zum Spektralpolarimeter. § 9. Eichen des Spektrographen; Lichtquellen. § 10. Kreuzen der Nicols. III. Durchführung der Methode. a) Verwendung des Soleilschen Kompensators als $\lambda/4$-Blättchen. § 11. Allgemeines über den Soleilschen Kompensator. § 12. Einzelheiten zur Eichung des Soleilschen Kompensators. § 13. Okulare und photographische Bestimmung der Halbschattenstellungen. § 14. Eichen der Kompensatortrommel im Ultravioletten. b) Messung der Konstanten der Schwingungsbahn im Ultravioletten bei sehr kleiner Elliptizität. § 15. Anordnung zur Messung der Konstanten der Schwingungsbahn im Ultravioletten. § 16. Orientierung des Soleilschen Kompensators als $\lambda/4$-Blättchen. § 17. Vergleich der Meßgenauigkeit bei Benutzung des auf die Phasendifferenz $\pi/2$ eingestellten Soleilschen Kompensators und eines $\lambda/4$-Blättchens. § 18. Vergleich der im sichtbaren Spektralbereich gemessenen und berechneten Konstanten einer Schwingungsbahn. § 19. Vergleich okular und photographisch gemessener Halbschattenstellungen. § 20. Vergleich der im ultravioletten Spektralbereich gemessenen und berechneten Konstanten einer Schwingungsbahn. § 21. Bestimmung des Umlaufssinnes.

I. Einleitung.

a) Ziel der Methode.

§ 1. Allgemeines über elliptische Polarisation. Wir betrachten eine ebene, elliptisch polarisierte, monochromatische Lichtwelle von der Wellenlänge λ (im Vakuum), deren Wellennormale in die Richtung der positiven z-Achse eines rechtwinkligen Rechtssystems x, y, z fällt und denken uns die Schwingungsbahn in der x, y-Ebene um den Koordinatenanfangspunkt beschrieben.

Die Lage der Schwingungsbahn ist bestimmt durch ihr Azimut, d. h. durch den Winkel $\varphi \left(-\frac{\pi}{2} \leqq \varphi \leqq +\frac{\pi}{2}\right)$ zwischen der großen Ellipsenachse und der positiven x-Achse; ihre Gestalt ergibt sich aus der Elliptizität, d. h. aus dem Verhältnis der Ellipsenhalbachsen

$$\varepsilon = \frac{\eta}{\xi} = \operatorname{tg} \psi \left(0 \leqq \psi \leqq \frac{\pi}{2}\right), \tag{1}$$

wobei ξ die große und η die kleine Ellipsenhalbachse bedeutet.

Ist τ die Zeit und verstehen wir unter a und b die Amplituden, unter α und β die Phasenkonstanten der nach den Koordinatenachsen genommenen Komponenten des Lichtvektors D_x und D_y, so haben wir für diese

$$D_x = a \cos(\nu \tau - \alpha), \quad D_y = b \cos(\nu \tau - \beta);$$

zwischen der Phasendifferenz

$$\delta = \beta - \alpha$$

und dem Amplitudenverhältnis

$$\frac{b}{a} = \operatorname{tg} \gamma \left(0 \leqq \gamma \leqq \frac{\pi}{2}\right)$$

einerseits, den Größen φ und ψ andererseits bestehen dann die Beziehungen *

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \operatorname{tg} 2\gamma \cos \delta, \tag{2}$$

$$\sin 2\psi = \mp \sin 2\gamma \sin \delta. \tag{3}$$

Hierbei ist in (3) das obere bzw. das untere Vorzeichen zu nehmen, je nachdem die Welle rechts- bzw. linkselliptisch polarisiert ist, d. h. je nachdem das Vorzeichen von

$$u = \sin \delta \tag{4}$$

negativ bzw. positiv ist. Dieses Vorzeichen bezeichnen wir kurz als den Umlaufssinn der Schwingungsbahn.

Der Polarisationszustand der Welle ist vollständig bestimmt, wenn Azimut, Elliptizität und Umlaufssinn ermittelt sind; diese drei Bestandteile heißen die Konstanten der Schwingungsbahn.

Bei einer Reihe von polarimetrischen Methoden werden δ und γ (für ein beliebiges, aber der Lage nach bekanntes System x, y) gemessen und hieraus die Konstanten der Schwingungsbahn mit Hilfe von (2), (3) und (4) berechnet; bei einer anderen Gruppe von Verfahren dagegen

* Vgl. z. B. F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik, S. 9. Leipzig 1906.

ergeben sich φ und ψ unmittelbar durch die Messung, während das Vorzeichen von u gemäß (4) für den Grenzfall $\varphi = 0$ gesondert bestimmt wird.

§ 2. Aufgabe der neuen Meßmethode. Während für den sichtbaren Spektralbereich eine große Anzahl von Methoden zur Bestimmung der Konstanten der Schwingungsbahn existiert, kam bisher für genaue Messungen im ultravioletten Spektralbereich nur die Methode von Voigt* in Frage**. Das Prinzip dieser Methode ist kurz folgendes:

Zwischen einem Babinetschen Kompensator und einem Analysator, dessen Schwingungsrichtung unter $\pm 45^0$ gegen die Schwingungsrichtungen des Babinet geneigt ist, befindet sich ein zweites Keilpaar. Dieses besteht aus zwei senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzkeilen, die so orientiert sind, daß sie sich zu einer planparallelen Platte ergänzen. Der eine Keil ist rechts-, der andere linksdrehend; die Kanten dieses drehenden Keilpaares liegen senkrecht zu den Keilkanten des Babinetschen Kompensators.

Fällt nun eine ebene, monochromatische, linear polarisierte Welle, deren Schwingungsrichtung senkrecht zur Schwingungsrichtung des Analysators liegt, auf das Keilsystem, so ist die Welle nach dem Austritt aus dem Analysator in einem gitterartigen System von Punkten ausgelöscht; geht der Polarisationszustand aus dem linearen in einen beliebigen elliptischen über, so tritt eine Verschiebung des Punktsystems ein.

Die photographische Aufnahme der beiden Punktsysteme ermöglicht die Ausmessung dieser Verschiebung, welche δ und γ liefert; φ und ψ werden dann mittels (2) und (3) berechnet.

Die Methode von Voigt wurde später von Minor*** ausgearbeitet und zur Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen im Ultravioletten benutzt. Die Genauigkeit, mit der φ und ψ unter günstigen Bedingungen von ihr geliefert werden, beträgt bei ersterer Größe $\pm 1'$, bei letzterer $\pm 5'$.

Anläßlich einer Untersuchung des einen von uns über den Kerreffekt entstand das Bedürfnis, im ultravioletten Spektralbereich noch

---

* W. Voigt, Phys. ZS. **2**, 303, 1901.

** Eine ältere Methode von A. Cornu, C. R. **108**, 917, 1211, 1889, beruhend auf wiederholtem Photographieren der Interferenzstreifen eines Babinetschen Kompensators, hat wegen ihrer geringen Genauigkeit nur noch historisches Interesse.

*** R. S. Minor, Ann. d. Phys. (4) **10**, 581, 1903.

kleinere Elliptizitäten messen zu können, als die Voigtsche Methode zuläßt. Ein von uns ausgearbeitetes Verfahren genügt dieser Anforderung; es soll in der folgenden Abhandlung, welche die Münstersche Dissertation des einen von uns darstellt, gesondert beschrieben werden, da auch für viele andere Fragen die Meßgenauigkeit der Voigtschen Methode nicht ausreichen dürfte.

b) Prinzip der Methode.

§ 3. Methode von de Sénarmont. Das zu besprechende Verfahren ist im wesentlichen eine für das Ultraviolette geeignete Modifikation der Sénarmontschen Methode*, deren Prinzip zum leichteren Verständnis der folgenden Darlegungen hier kurz erläutert werden soll. Dabei wählen wir das Koordinatensystem wie in § 1 angegeben und nehmen die positive x-Achse als gegebene feste Richtung, auf welche sämtliche Azimute (im Sinne einer Rechtsdrehung um die positive z-Achse) bezogen werden.

1. Messung des Azimuts der Schwingungsbahn. Die zu analysierende ebene, monochromatische, elliptisch polarisierte Welle von der Intensität $\xi^2 + \eta^2$ läßt man durch einen drehbaren Analysator hindurchgehen, dessen jeweilige Stellung an einem Teilkreis abgelesen werden kann. Ist α das Azimut seiner Schwingungsrichtung, so ist die Intensität J der aus ihm austretenden Welle

$$J = \{\xi^2 \cos^2(\alpha - \varphi) + \eta^2 \sin^2(\alpha - \varphi)\}.$$

Da nach der in § 1 getroffenen Festsetzung $\xi > \eta$ ist, so ist dasjenige Azimut $\alpha = \alpha_1$, für welches die Intensität ein Minimum wird, durch

$$\alpha_1 - \varphi = \pm\frac{\pi}{2} \tag{5}$$

bestimmt. Man hat somit durch Drehen des Analysators diejenige Stellung aufzusuchen, bei welcher die Intensität des Gesichtsfeldes am geringsten ist. Ist p_1 die zugehörige Teilkreisablesung, bedeutet ferner p_0 diejenige Teilkreisablesung, bei welcher die Schwingungsrichtung des Analysators mit der x-Achse zusammenfällt und ist der Teilkreis so beziffert, daß wachsenden α auch wachsende Teilkreiszahlen p entsprechen, so ist

$$\alpha_1 = p_1 - p_0;$$

das gesuchte Azimut φ wird daher

$$\varphi = \alpha_1 \mp \frac{\pi}{2} = (p_1 - p_0) \mp \frac{\pi}{2}. \tag{6}$$

* H. de Sénarmont, Ann. chim. phys. (2) **73**, 345, 1840.

2. Messung der Elliptizität und des Umlaufssinnes. Nachdem der Analysator in die Stellung p_1 gebracht ist, wird vor demselben ein $\lambda/4$-Blättchen in den Gang der zu analysierenden monochromatischen Welle gebracht und zwar so, daß die eine seiner Hauptschwingungsrichtungen mit der Schwingungsrichtung des Analysators zusammenfällt; seine beiden Hauptschwingungsrichtungen liegen dann parallel zu den Ellipsenachsen. Es sind nun zwei derartige Lagen des $\lambda/4$-Blättchens möglich, bei denen entweder die beschleunigende oder die verzögernde Hauptschwingungsrichtung parallel zur kleinen Ellipsenachse liegt; erstere wollen wir zur Abkürzung als die Normallage des $\lambda/4$-Blättchens bezeichnen.

Die nach den Ellipsenachsen genommenen Komponenten der auffallenden Welle besitzen nach (2) die Phasendifferenz $\delta = \mp \frac{\pi}{2}$, wobei gemäß (4) das obere bzw. das untere Vorzeichen gilt, je nachdem die Welle rechts- bzw. linkselliptisch polarisiert ist. Fällt nun die Welle auf das in der Normallage befindliche $\lambda/4$-Blättchen, so addiert sich dessen Phasendifferenz $+\frac{\pi}{2}$ zu der Phasendifferenz $\delta = \mp \frac{\pi}{2}$; die aus dem $\lambda/4$-Blättchen austretende Welle besitzt daher die Phasendifferenz 0 oder π, je nachdem die zu analysierende Welle rechts- bzw. linkselliptisch polarisiert ist.

Nach Einbringen des $\lambda/4$-Blättchens in die Normallage ist somit die auf den Analysator fallende Welle in jedem Fall linear polarisiert; das Azimut ihrer Schwingungsrichtung beträgt $\varphi \pm \psi$, wobei ψ durch (1) definiert ist. Besitzt der Analysator das Azimut α, so beträgt die von ihm durchgelassene Intensität

$$J = (\xi^2 + \eta^2) \cos^2 (\alpha - \varphi \mp \psi); \tag{7}$$

dasjenige Analysatorazimut $\alpha = \alpha_2$, bei welchem dieser Ausdruck verschwindet, ist durch

$$\alpha_2 - \varphi \mp \psi = \pm \frac{\pi}{2}$$

gegeben, d. h. es ist

$$\alpha_2 = \pm \frac{\pi}{2} + \varphi \pm \psi = \alpha_1 \pm \psi. \tag{8}$$

Befindet sich der Analysator vor Einbringen des $\lambda/4$-Blättchens im Azimut α_1, so wird infolge Einbringens des $\lambda/4$-Blättchens in die Normallage die Intensität des Gesichtsfeldes geändert und zwar beträgt sie nach (5) und (7) dann

$$J = (\xi^2 + \eta^2) \sin^2 \psi.$$

Durch Weiterdrehen des Analysators in das Azimut α_2 kann man aber völlige Dunkelheit herstellen. Ist p_2 die zu dieser Dunkelstellung gehörende Teilkreisablesung, so ist

$$\alpha_2 = p_2 - p_0$$

und es folgt aus (8)

$$\psi = \pm(\alpha_2 - \alpha_1) = \pm(p_2 - p_1). \tag{9}$$

In (9) ist das obere bzw. untere Vorzeichen zu nennen, je nachdem $\alpha_2 > \alpha_1$ bzw. $\alpha_2 < \alpha_1$ ist; in ersterem Falle ist die Welle rechts-, in letzterem linkselliptisch polarisiert. Durch (9) ist die gesuchte Elliptizität $\operatorname{tg}\psi$ bestimmt, während die Analysatordrehung durch ihr Vorzeichen den Umlaufssinn der Schwingungsbahn liefert.

§ 4. Halbschattenvorrichtung für die Sénarmontsche Methode. Die Sénarmontsche Methode besitzt nur dann eine befriedigende Meßgenauigkeit, wenn sie mit einer Halbschattenvorrichtung versehen wird, d. h. mit einer Vorrichtung, bei der das Gesichtsfeld geteilt und die „Einstellung auf Dunkel" durch Einstellung auf gleiche (mäßige) Intensitäten der beiden Gesichtsfeldhälften — die sogenannte Halbschattenstellung — ersetzt wird. Chauvin* benutzte als Halbschattenvorrichtung ein vor dem Analysator angebrachtes, nur das halbe Gesichtsfeld bedeckendes $\lambda/2$-Blättchen, und diese Anordnung hat auch später wiederholt Verwendung gefunden**. Für unsere Zwecke kommt sie aber nicht in Frage; abgesehen davon, daß ein und dasselbe $\lambda/2$-Blättchen nur für einen engen Spektralbereich benutzt werden kann, ist seine Verwendung bei der Bestimmung des Azimuts φ der Schwingungsbahn mit systematischen Fehlern behaftet, wie Tuckerman*** nachgewiesen hat. Frei von diesem Mangel ist aber nach den Untersuchungen von Perucca**** die Benutzung einer Halbschattenvorrichtung, die aus zwei gleich dicken Schichten der optischen Antipoden einer aktiven Substanz besteht, von denen jede nur eine Gesichtsfeldhälfte bedeckt.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen bedienten wir uns einer nach Art der Soleilschen Doppelplatte hergestellten, sehr dünnen

---

* A. Chauvin, Ann. de Toulouse **3** (j), 30, 1889; Journ. de phys. **9**, 22, 1890.

** A. Cotton und H. Mouton, Ann. chim. phys. (8) **11**, 159, 290, 1907; L. Chaumont, Ann. de phys. (9) **4**, 175, 1915; S. Procopiu, ebenda (10) **4**, 223, 1924.

*** L. B. Tuckerman, Univ. Studies of the University of Nebraska **9**, 178, 1909.

**** E. Perucca, Atti di Torino **48**, 202, 1912; Cim. (6) **5**, 352, 1913.

Doppelquarzplatte mit feiner Trennungslinie; sie besteht somit aus zwei senkrecht zur optischen Achse geschnittenen, je eine Gesichtsfeldhälfte bedeckenden Teilen, von denen der eine rechts-, der andere ebenso stark linksdrehend ist*. Bei der Beobachtung im sichtbaren Spektralbereich wird mittels einer Lupe oder eines Fernrohrs scharf auf die Trennungslinie eingestellt. Diese Halbschattenvorrichtung, die bei der in § 3 beschriebenen Anordnung unmittelbar vor dem Analysator angebracht wird, bezeichnen wir weiterhin kurz als drehende Halbschattenplatte; ihre Drehung sei ϱ.

Die Sénarmontsche Methode nimmt nun folgende Modifikation an:

1. Messung des Azimuts der Schwingungsbahn. Nachdem die zu analysierende Welle die drehende Halbschattenplatte und den Analysator durchsetzt hat, tritt aus letzterem in den beiden Gesichtsfeldhälften im allgemeinen Licht verschiedener Intensität aus. Bezeichnen wir mit J_1 bzw. J_2 die Intensität derjenigen Gesichtsfeldhälfte, die von der rechts- bzw. linksdrehenden Hälfte der drehenden Halbschattenplatte bedeckt ist, so haben wir

$$J_{1,2} = \xi^2 \cos^2(\alpha - \varphi \pm \varrho) + \eta^2 \sin^2(\alpha - \varphi \pm \varrho), \tag{10}$$

wobei sich das obere Vorzeichen auf J_1, das untere auf J_2 bezieht.

Da ϱ wegen der geringen Dicke der drehenden Halbschattenplatte klein ist, so erhalten die Intensitäten der beiden Gesichtsfeldhälften gleiche geringe Werte, d. h. es tritt Halbschatten ein, wenn α den durch

$$\alpha_1 - \varphi = \pm \frac{\pi}{2}$$

bestimmten Wert α_1 annimmt. Das Verfahren bei der Messung von φ ist also genau das nämliche, wie in § 3 beschrieben, nur tritt an Stelle der „Einstellung auf geringste Intensität des ganzen Gesichtsfeldes" die „Einstellung auf Halbschatten".

Für die Empfindlichkeit h der Halbschattenstellung, die sogenannte Halbschattenempfindlichkeit, gilt bekanntlich**

$$h = \left| \frac{\left(\frac{\partial J_{1,2}}{\partial \alpha}\right)_0}{(J_{1,2})_0} \right|, \tag{11}$$

* Derartige Doppelplatten hat zuerst S. Nakamura [Centralbl. f. Min. 1905, S. 267; Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. (2) 4, 26, 1907] beschrieben; sie werden von der Firma Dr. Steeg & Reuter, Bad Homburg v. d. H., aus Zwillingsquarz hergestellt und in vorzüglicher Ausführung geliefert.

** Vgl. z. B. W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik S. 11. Leipzig 1908.

worin $\left(\frac{\partial J_{1,2}}{\partial \alpha}\right)_0$ bzw. $(J_{1,2})_0$ den Wert von $\frac{\partial J_{1,2}}{\partial \alpha}$ bzw. $J_{1,2}$ für $\alpha = \alpha_1 = \varphi \pm \frac{\pi}{2}$ bedeutet. Aus (10) und (11) folgt mit Rücksicht auf (1)

$$h = 2 \left| \operatorname{ctg} \varrho \, \frac{1 - \operatorname{tg}^2 \psi}{1 + \operatorname{ctg}^2 \varrho \operatorname{tg}^2 \psi} \right|.$$

Bei gegebenem ϱ ist die Halbschattenempfindlichkeit bei Messung des Azimuts demnach um so größer, je kleiner ψ ist; sie wird natürlich gleich Null für $\psi = \frac{\pi}{4}$, d. h. für zirkulare Polarisation der zu analysierenden Welle, weil in diesem Falle das Azimut unbestimmt bleibt. Bei gegebenem ψ wird h am größten für $\varrho = \psi$; da die zu messenden Elliptizitäten klein sein sollen, ist es daher zweckmäßig, ϱ ebenfalls klein zu machen, d. h. eine drehende Halbschattenplatte von geringer Dicke zu wählen.

2. Messung der Elliptizität und des Umlaufssinnes. Zur Messung von ψ wird das $\lambda/4$-Blättchen in die Normallage gebracht, und zwar so, daß sich die drehende Halbschattenplatte zwischen Analysator und $\lambda/4$-Blättchen befindet. Die auf die drehende Halbschattenplatte fallende Welle ist dann nach § 3, Abs. 2 linear polarisiert; nach dem Austritt aus dem Analysator haben wir für die Intensitäten in den beiden Gesichtsfeldhälften

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= (\xi^2 + \eta^2) \cos^2 (\alpha - \varphi + \varrho \mp \psi), \\ J_2 &= (\xi^2 + \eta^2) \cos^2 (\alpha - \varphi - \varrho \mp \psi). \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Für dasjenige Analysatorazimut $\alpha = \alpha_2$, bei welchem beide Gesichtsfeldhälften gleiche geringe Intensität besitzen, d. h. Halbschatten eintritt, folgt aus (12)

$$\alpha_2 - \varphi \mp \psi = \pm \frac{\pi}{2}$$

oder

$$\alpha_2 = \pm \frac{\pi}{2} + \varphi \pm \psi = \alpha_1 \pm \psi.$$

Diese Beziehung ist identisch mit (8); die Bestimmung der Elliptizität und des Umlaufssinnes ist somit gleichfalls, wie in § 3 angegeben, vorzunehmen, nur tritt an Stelle der „Einstellung auf völlige Dunkelheit“ wieder die „Einstellung auf Halbschatten“.

Die Halbschattenempfindlichkeit bei Messung der Elliptizität folgt aus (11) und (12) zu

$$h = 2 \left| \operatorname{ctg} \varrho \right|;$$

auch hier ist demnach ein kleiner Wert ϱ, d. h. geringe Dicke der drehenden Halbschattenplatte, günstig.

§ 5. Bestimmung der Konstanten einer Schwingungsbahn im Ultravioletten. Die in § 4 beschriebene Halbschattenmethode wurde von uns zur elliptischen Polarimetrie im Ultravioletten in der Weise benutzt, daß die Halbschattenstellungen photographisch ermittelt wurden. Zu diesem Zwecke wird die die drehende Halbschattenplatte tragende Blende bei verschiedenen Stellungen des Analysators photographisch aufgenommen; die gesuchte Halbschattenstellung muß sich dann dadurch zu erkennen geben, daß die Schwärzung der Platte zu beiden Seiten der Trennungslinie gleich ist.

Zuerst versuchten wir die Halbschattenstellung dadurch zu gewinnen, daß bei einer Anzahl Nachbarstellungen das Verhältnis der Schwärzungen zu beiden Seiten der Trennungslinie mittels eines Schwärzungsmessers ermittelt und hieraus diejenige Einstellung interpoliert wurde, bei welcher das Schwärzungsverhältnis gleich 1 war. Wegen der prinzipiellen Bedenken, die sich aus der Anwendung des Schwärzungsgesetzes bei geringen Intensitäten ergaben, mußte jedoch davon Abstand genommen werden.

Bei der zu besprechenden Methode wird daher die Halbschattenstellung nicht durch photometrische Interpolation, sondern direkt ermittelt, indem aus einer Anzahl Aufnahmen, die zu verschiedenen benachbarten Analysatorstellungen gehörten, diejenige aufgesucht wird, bei welcher die Schwärzungen zu beiden Seiten der Trennungslinie tatsächlich gleich sind. Das Verfahren ist also gewissermaßen eine Übertragung der im sichtbaren Spektralbereich üblichen okularen Methode auf das photographische.

Die Genauigkeit der Methode läßt sich, wie wir sehen werden, so weit steigern, daß bei Schwingungsbahnen von geringer Elliptizität das Azimut sich auf Bruchteile einer Minute bestimmen läßt.

Bei der Messung der Elliptizität einer Schwingungsbahn, bei welcher $\psi = 3\overline{5}'$ (und somit $\varepsilon = 0{,}01$) war, betrug der Fehler nur rund 1 %; nicht größer war er bei einer Schwingungsbahn mit $\psi = 17{,}5'$ (und somit $\varepsilon = 0{,}005$). Dagegen hätte der Fehler bei der Voigtschen Methode nach dem in § 2 Gesagten bei der ersteren Schwingungsbahn rund 15 %, bei der letzteren rund 30 % betragen.

Bei der Ausführung der Methode war die in § 4 besprochene, aus Quarz gefertigte, drehende Halbschattenplatte frei auf ein Diaphragma

aufgekittet, um den ultravioletten Strahlen den Durchgang zu ermöglichen. Als Material für das $\lambda/4$-Blättchen kam ebenfalls nur Quarz in Frage; um für jede Wellenlänge der zu analysierenden Strahlung ein $\lambda/4$-Blättchen zu besitzen, benutzten wir als solches einen geeignet eingestellten Soleilschen Kompensator.

Im folgenden wird in Abschnitt II das bei der Ausarbeitung der Methode von uns benutzte Spektralpolarimeter besprochen. Es muß jedoch ausdrücklich betont werden, daß die zu beschreibende Meßmethode nicht unbedingt an dieses Instrument gebunden ist; an dessen Stelle kann vielmehr auch jedes Ultraviolettspektrometer, das mit photographischer Einrichtung versehen ist, benutzt werden. Abschnitt III ist der Durchführung der Methode gewidmet.

II. Das Spektralpolarimeter.

a) Bau des Spektralpolarimeters.

§ 6. Schematische Darstellung des Strahlenganges. Das benutzte Spektralpolarimeter wurde von der Firma Fr. Schmidt & Haensch in Berlin in ausgezeichneter Ausführung geliefert und besteht aus einer geeigneten Vereinigung eines Polarisationsapparats mit einem Spektrographen.

Der Strahlengang wird schematisch durch Fig. 1 veranschaulicht. Die von der Lichtquelle Q ausgehende Strahlung wird mittels der Linse L_1 auf der Blende Bl vereinigt, die sich in der Brennebene der Linse L_2 befindet. Die aus letzterer austretende Parallelstrahlung durchsetzt Polarisator Po und Analysator An und wird durch die Linsen L_3 und L_4 auf dem Spalt S_1 vereinigt, der sich in der Brennebene der Linse L_5 befindet. Die durch L_5 parallel gemachte Strahlung erfährt durch die Prismen P_1 und P_2 spektrale Zerlegung und gelangt dann in das Fernrohrobjektiv L_6.

Das optische System von der Blende Bl bis zur Linse L_4 bezeichnen wir als Polarisationsapparat; der restliche, bei S_1 beginnende Teil des Apparats ist ein Spektrograph.

Das in der Brennebene S' von L_6 entstehende Spektrum kann entweder in seiner ganzen Ausdehnung photographiert bzw. mittels eines Okulars beobachtet werden, oder aber es wird aus ihm durch einen Spalt ein enger, nahezu monochromatischer Spektralbezirk herausgeschnitten.

Die Gesamtansicht des Spektralpolarimeters ist in Fig. 2 dargestellt; den horizontalen Axialschnitt zeigt Fig. 3.

§ 7. Der Polarisationsapparat. Der den Polarisationsapparat bildende Teil des Spektralpolarimeters ist (Fig. 2) folgendermaßen konstruiert:

Auf ein festes, gußeisernes Bockstativ ist ein Stahlrohr R von 850 mm Länge und 35 mm Durchmesser montiert. Auf diesem sitzen die durch doppelte Schellenklemmen befestigten Lagerböcke B_1, B_2 und B_3; B_1 trägt das Kollimatorrohr K_1 mit dem Polarisatorteilkreis T_1, B_2 das Tischchen Tn und B_3 das Kollimatorrohr K_2. Auf K_2 sind zwei Teilkreise T_2 und T_3 montiert, von denen T_2 für den gleich zu besprechenden Kompensator, T_3 für den Analysator bestimmt ist. Die

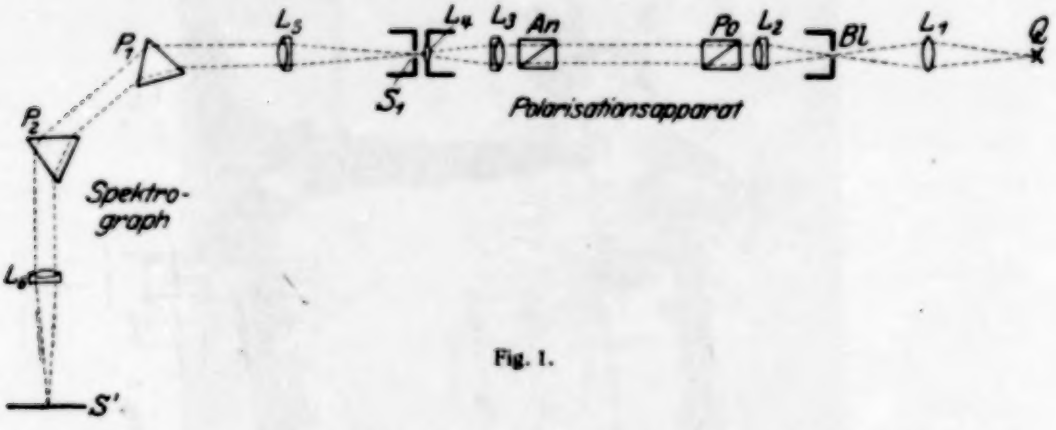


Fig. 1.

Abstände der Lagerböcke B_1, B_2 und B_3 voneinander lassen sich durch Lösen der Schellenklemmen innerhalb der durch die Länge des Rohres R gegebenen Grenzen verändern.

Der Axialschnitt des Polarisationsapparats ist aus Fig. 3 zu ersehen, in welcher die Bezeichnungen dieselben sind wie in Fig. 2.

1. Erstes Kollimatorrohr. Bl ist die kreisförmige Blende des Kollimatorrohres K_1 (Öffnungsdurchmesser 7,5 mm), die im Bedarfsfalle durch einen Bilateralspalt ersetzt werden kann, dessen Breite sich in der üblichen Weise durch ein Trommelmikrometer regulieren läßt; einer Drehung um einen Trommelteil entspricht eine Änderung der Spaltbreite um 0,01 mm. L_2 (Fig. 3) ist ein Quarzflußspatachromat von 200 mm Brennweite und 20 mm Öffnung. Der den Polarisator Po tragende Teilkreis T_1 ist mittels Schellenklemme auf K_1 befestigt.

2. Zweites Kollimatorrohr. Die Linse L_3 (Fig. 3) des Kollimatorrohrs K_2 ist ebenfalls ein Quarzflußspatachromat und von denselben Abmessungen wie L_2; zusammen mit dem kleinen Quarzflußspatachromaten L_4 vereinigt sie die von L_2 kommende Parallelstrahlung auf dem Spalt S_1 des Spektrographen. K_2 trägt einen starken Rahmen R,

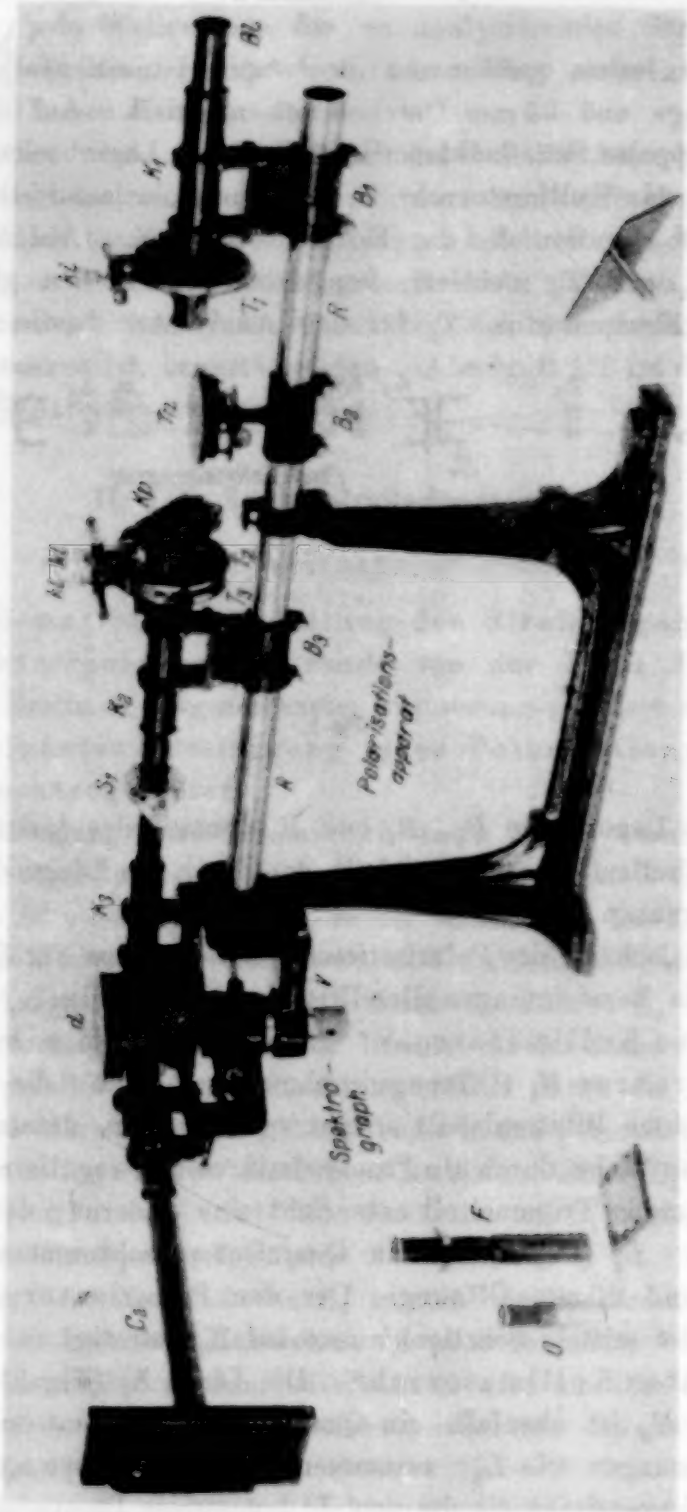
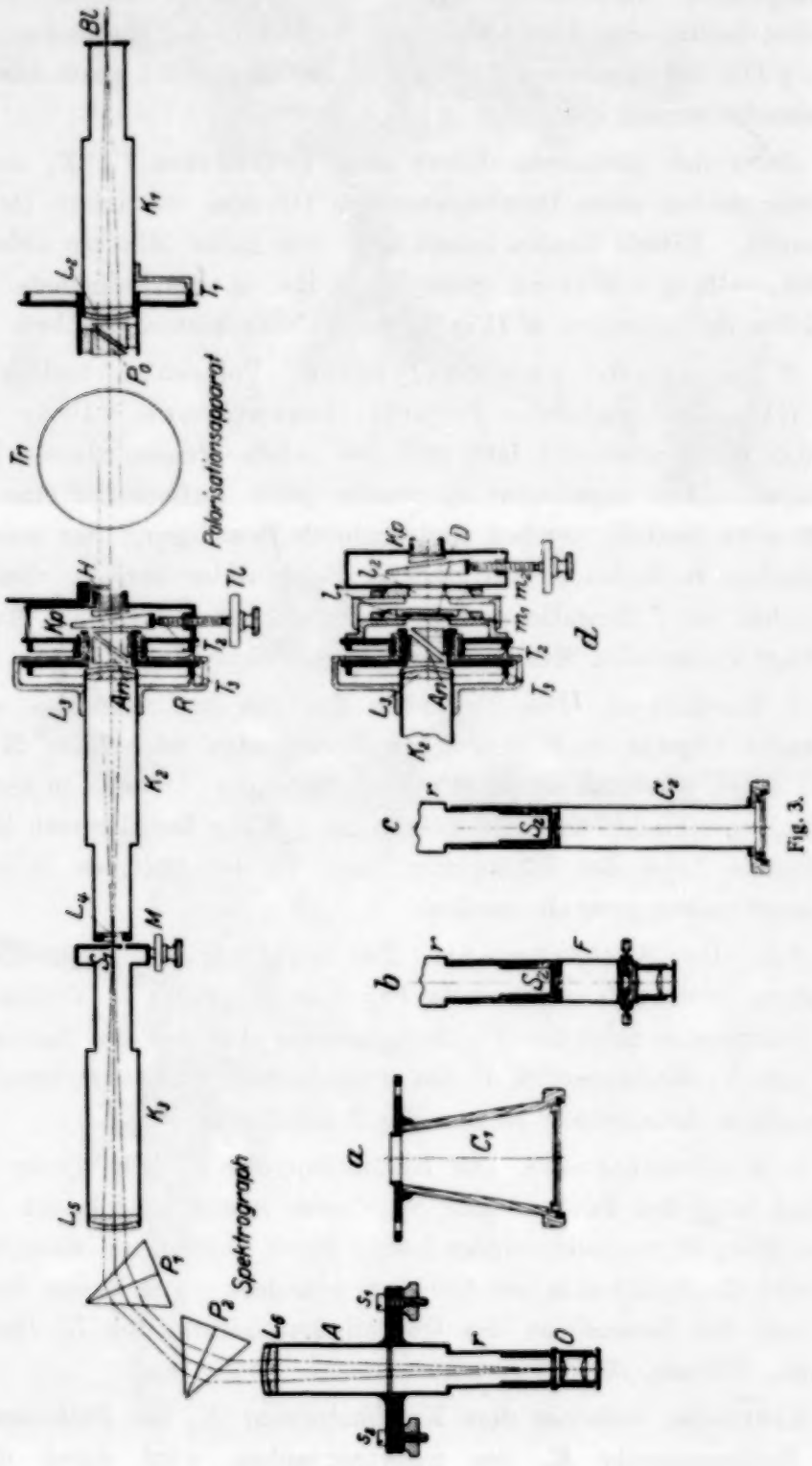


Fig. 2.


Bl
Polarisationsapparat
Spektrograph
a
b
c
d
Fig. 3.

auf dem die beiden, je für sich allein drehbaren Teilkreise T_2 und T_3 befestigt sind. In letzterem sitzt der Analysator *An*; der Körper des ersteren besitzt eine Ausdrehung zur Aufnahme des Kompensators *Kp* (vgl. § 11), der gegebenenfalls auch in der in Fig. 3 d gezeichneten Weise angebracht werden kann (vgl. § 15).

Jeder der gleichbeschaffenen drei Teilkreise T_1, T_2 und T_3 des Instruments hat einen Durchmesser von 100 mm und ist in Drittelgrade eingeteilt. Mittels Nonien lassen sich noch halbe Minuten ablesen. Die Grobeinstellung erfolgt am gekordelten Rande, die Feineinstellung nach Anziehen der Klemmen *kl* (Fig. 2) durch Mikrometerschrauben.

3. Polarisator und Analysator. Polarisator und Analysator sind Glan-Foucaultsche Polarisationsprismen. Dicke und Parallelität der Luftschicht läßt sich bei jedem Prisma durch besondere Justierschrauben regulieren; es wurde jeder Luftschicht eine schwach keilförmige Gestalt gegeben und dadurch Beseitigung der sonst infolge mehrfacher Reflexionen auftretenden Nebenbilder erzielt. Das Polarisationsfeld der Polarisationsprismen beträgt rund 40° und ist für die hier in Frage kommenden Messungen völlig ausreichend.

4. Tischchen. Das Tischchen *Tn*, das zur Aufnahme zu untersuchender Objekte (z. B. von Kristallpräparaten oder einer Kerrschen Zelle) dient, wird von einem Rundstab getragen, der sich in einer Hülse vertikal verschieben und in der benötigten Höhe festklemmen läßt. Die horizontale Lage der Tischplatte kann in der üblichen Weise durch Justierschrauben geregelt werden.

§ 8. Der Spektrograph. Der Spektrograph ist für sich allein, auf einen Dreifuß *D* montiert, in Fig. 4 dargestellt. In Verbindung mit dem Polarimeter zeigt ihn Fig. 2; bei dieser Art der Benutzung wird er mit dem Verbindungsstück *V* des Polarimeters fest verschraubt. Sein horizontaler Axialschnitt ist aus Fig. 3 ersichtlich.

1. Kollimatorrohr. Das Kollimatorrohr K_3 (Fig. 3) des Spektrographen trägt den Bilateralspalt S_1, dessen Breite mittels des Trommelmikrometers *M* verstellt werden kann; durch Drehen um einen Trommelteil wird die Spaltbreite um 0,01 mm geändert. Die Ebene des Spaltes fällt mit der Brennebene des Quarzflußspatachromaten L_5 (Brennweite 254 mm, Öffnung 20 mm) zusammen.

Koaxialität zwischen dem Kollimatorrohr K_2 des Polarimeters und dem Kollimatorrohr K_3 des Spektrographen wird durch die Feinverstellung *g* (Fig. 4) erreicht.

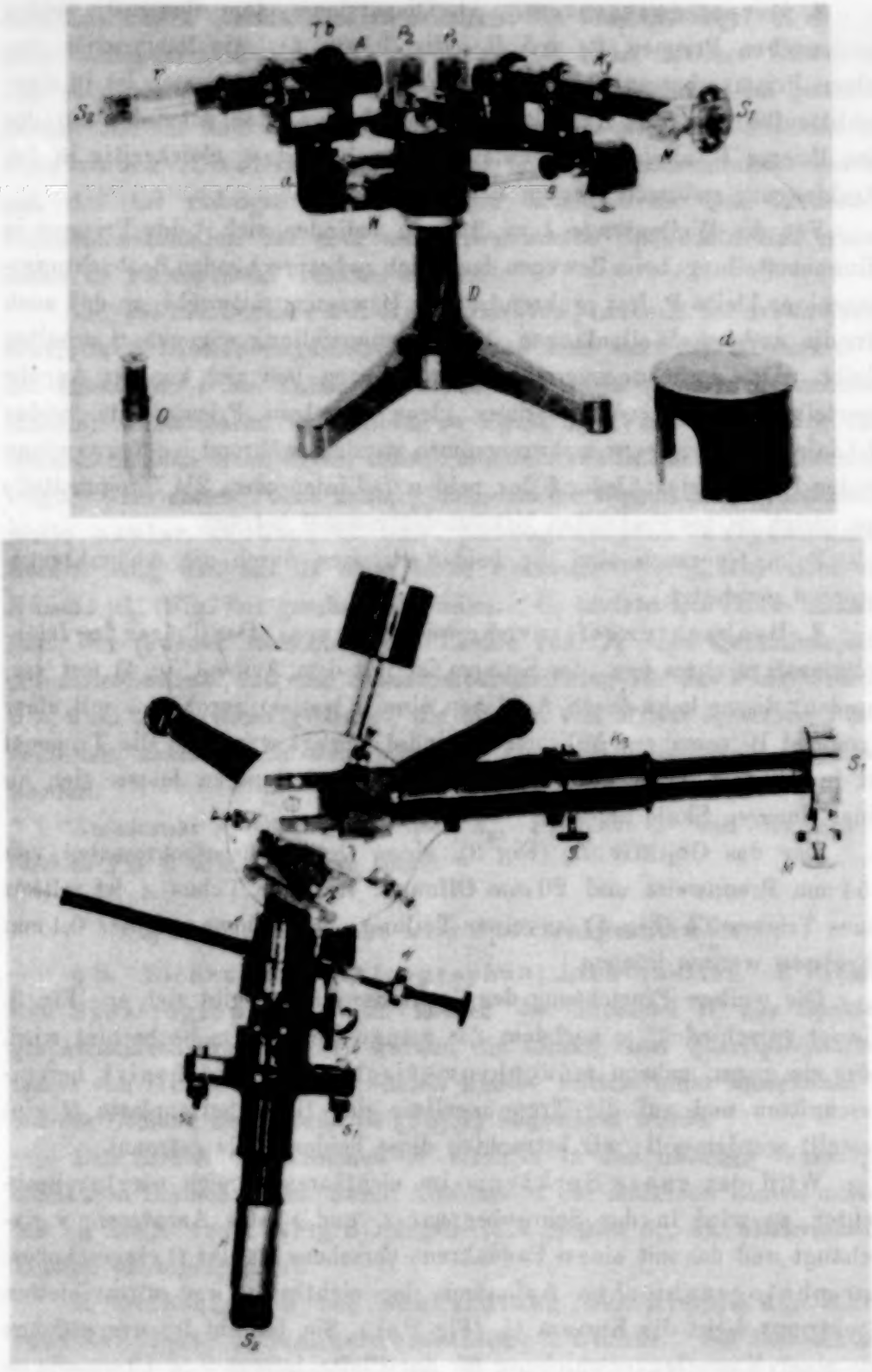


Fig. 4.

2. Dispersionssystem. Als Dispersionssystem dienen die beiden Cornuschen Prismen P_1 und P_2 (Fig. 3 bzw. 4); die Basis jedes einzelnen Prismas beträgt 33,5 mm. Jedes der beiden Prismen ist in einer Schlittenführung (mit Anschlag) verschiebbar, so daß entweder nur das eine Prisma P_1 allein, oder beide Prismen P_1 und P_2 gleichzeitig in den Strahlengang gebracht werden können.

Für die Wellenlänge $\lambda = 257\ m\mu$ befinden sich beide Prismen in Minimumstellung; beim Bewegen des gleich zu besprechenden Beobachtungsfernrohres bleibt P_1 fest, während P_2 die Bewegung mitmacht, so daß auch für die anderen Wellenlängen die Minimumstellung angenähert erhalten bleibt. Das Auflösungsvermögen der Prismen läßt sich aus der Angabe beurteilen, daß bei Verwendung eines einzelnen Prismas die beiden *D*-Linien noch getrennt wahrgenommen werden, während bei Verwendung beider Prismen der Abstand der beiden *D*-Linien etwa $2^1/_2$ Trommelteile der gleich zu besprechenden Mikrometertrommel beträgt.

Beim Gebrauch sind die beiden Prismen durch die Abdunklungskappe *d* geschützt.

3. Beobachtungsfernrohr und Kamera. Der Träger des Beobachtungsfernrohres bzw. der Kamera ist mit dem Arm *a* (Fig. 4) fest verbunden; dieser kann (nach Anziehen einer Klemme) durch eine mit einer Trommel *W* versehene Mikrometerspindel bewegt werden. Die Trommel ist in hundert Teile geteilt, die ganzen Umdrehungen lassen sich an einer linearen Skale ablesen.

Der das Objektiv L_6 (Fig. 3), einen Quarzflußspatachromaten von 254 mm Brennweite und 20 mm Öffnung, tragende Tubus *A* ist mittels eines Triebes *Tb* (Fig. 4) an einer Teilung verschiebbar, an der 0,1 mm abgelesen werden können.

Die weitere Einrichtung des Spektrographen ergibt sich aus Fig. 3. Sie ist verschieden, je nachdem das ganze Spektrum beobachtet wird, oder ein enger, nahezu monochromatischer Spektralbezirk herausgeschnitten und auf die Trennungslinie der Halbschattenplatte *H* eingestellt werden soll; wir betrachten diese beiden Fälle getrennt.

Wird das ganze Spektrum im sichtbaren Bereich okular beobachtet, so wird in das Schraubenpaar s_1 und s_2 das Ansatzrohr *r* eingehängt und das mit einem Fadenkreuz versehene Okular *O* eingeschoben. Zur photographischen Aufnahme des sichtbaren und ultravioletten Spektrums dient die Kamera C_1 (Fig. 3a). Sie besteht im wesentlichen aus einer Kassettenverschiebung für das Plattenformat 9×12 cm, die es in der üblichen Weise ermöglicht, mehrere Aufnahmen des Spektrums auf

derselben Platte übereinander zu erhalten; die Verschiebung läßt sich an einer Millimeterskale ablesen. Die Kassette kann mehrere Grade um eine vertikale Achse gedreht werden, die Drehung ist an einem geteilten Sektor ablesbar und verschieden, je nachdem ein oder zwei Prismen benutzt werden. Die Abbildung durch die Quarzflußspatachromate war so gut, daß bei richtiger Einstellung der Kassette für eine bestimmte Prismenkombination der rote und ultraviolette Spektralbereich gleich scharf im Photogramm erhalten wurden.

Soll auf die Blende der Halbschattenplatte *H* im monochromatischen Lichte eingestellt werden, so wird statt des Okulars *O* in das Ansatzrohr *r* ein Tubus geschoben, der einen (mittels gekordelten Randes) verstellbaren symmetrischen Spalt S_2 (Fig. 3b und 3c) zum Herausschneiden eines engen, nahezu monochromatischen Spektralbereichs trägt. Über diesen Tubus kann, je nachdem die Blende der Halbschattenplatte okular beobachtet oder photographisch aufgenommen werden soll, das auf *H* eingestellte Fernrohr *F* (Fig. 3b) oder die Kamera C_2 (Fig. 3c) geschoben werden. C_2 besteht aus einem Ansatzrohr, das (zwecks Abbildung der Blende von *H*) einen Quarzflußspatachromaten enthält und eine Kassettenverschiebung für das Plattenformat 6×9 cm trägt; diese gestattet, die Blende von *H* auf derselben Platte mehrmals aufzunehmen und kann an einer Millimeterskale abgelesen werden.

Ansatzrohr *r*, Okular *O*, Spalt S_2, Fernrohr *F* und Kamera C_2 sind in Fig. 2 bzw. Fig. 4 zu sehen.

b) Meßtechnisches zum Spektralpolarimeter.

§ 9. Eichen des Spektrographen; Lichtquellen. 1. Eichen des Spektrographen. Zum Eichen der Trommel *W* des Spektrographenmikrometers (Fig. 4) wurden die Linien einer Quarzquecksilberlampe von Heraeus benutzt, deren Krater mittels einer Quarzlinse L_1 auf die Öffnung der Blende *Bl* (Fig. 1) abgebildet wurde.

Das Eichen der Trommel *W* erfolgte in der üblichen Weise [im sichtbaren Bereich okular durch Ausblenden der einzelnen Linien mittels des an Stelle von *O* (Fig. 3) eingesetzten Spaltes S_2, im ultravioletten Bereich photographisch].

2. Lichtquellen bei Beobachtung der Blende der Halbschattenplatte in monochromatischem Lichte. Bei Beobachtung der Blende der Halbschattenplatte im monochromatischen Lichte des sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereichs (vgl. § 8, Abs. 3) wurden

in den meisten Fällen bestimmte Linien aus dem Quecksilberspektrum benutzt, das mittels einer Quarzquecksilberlampe von Heraeus erzeugt wurde. Gelegentlich kam im sichtbaren Bereich auch das kontinuierliche Spektrum einer hochkerzigen Osram-Nitra-Projektionslampe zur Verwendung, indem aus diesem ein sehr geringer Spektralbereich herausgeschnitten wurde; in diesem Falle wurden stets beide Prismen als Dispersionssystem benutzt.

§ 10. Kreuzen der Nicols. Die zu besprechende Methode erfordert eine sehr genaue Kreuzung der Schwingungsrichtungen von Polarisator *Po* und Analysator *An* (Fig. 3); wir wollen daher kurz die von uns hierzu benutzte Methode angeben, wobei jetzt in der Hauptfigur 3 der Kompensator *Kp* entfernt zu denken ist.

Bei der Beobachtung im parallelen Lichte wird bei der Nicolkreuzung vielfach so verfahren, daß man mittels eines Beobachtungsfernrohres (z. B. *F* in Fig. 3 b) auf die Blende des Analysators einstellt und letzteren so lange dreht, bis das Bild der Blende möglichst „dunkel" ist. Diese Methode scheidet aber für unsere Zwecke wegen ihrer geringen Einstellungsgenauigkeit völlig aus; bei den von uns benutzten Lichtquellen betrug nämlich der mittlere Fehler des Mittels aus zehn derartigen „Einstellungen auf Dunkel" $\pm$ 1,75'.

Erheblich geringere Fehler besitzen die beiden folgenden Verfahren:

1. Kreuzen der Nicols durch Einstellung auf Spalt. Man beleuchtet die Blende *Bl* mit der Quecksilberlampe und stellt mittels des Okulars *O* auf den Spalt S_1 ein; man sieht jetzt (vgl. § 8, Abs. 3) das Spektrum des Quecksilbers, und zwar erscheinen die einzelnen Linien scharf und hell auf dunklem Grunde. Nun dreht man den Analysator, bis die Linien des Spektrums auf dem dunklen Grunde verschwinden; bei hinreichender Intensität der Lichtquelle und der Lichtstärke unseres Apparats war diese Methode recht empfindlich und lieferte die Einstellung auf Bruchteile von Minuten genau.

2. Kreuzen der Nicols mittels drehender Halbschattenplatte. Man bringt zwischen Polarisator *Po* und Analysator *An* eine drehende Halbschattenplatte (vgl. § 4) möglichst nahe an den Analysator, etwa an die in Fig. 3 mit *H* bezeichnete Stelle und stellt mittels des Fernrohres *F* (vgl. § 8, Abs. 3) scharf auf die Trennungslinie der Halbschattenplatte ein. Der Analysator wird jetzt so lange gedreht, bis die Gesichtsfeldhälften zu beiden Seiten der Trennungslinie gleiche geringe Intensität zeigen, d. h. bis Halbschatten eintritt; in dieser Stellung des Analysators liegt seine Schwingungsrichtung offenbar senkrecht zu der-

jenigen des Polarisators. Bei hinreichend kleiner Drehung ϱ der Halbschattenplatte und hinreichender Intensität der Lichtquelle ist diese Methode der unter 1. angegebenen überlegen.

Uns standen drei drehende Halbschattenplatten zur Verfügung, die von der Firma Dr. Steeg & Reuter (Bad Homburg v. d. H.) in vorzüglicher Ausführung mit äußerst feiner Trennunglinie geliefert worden waren; von diesen kamen bei der Nicolkreuzung zwei zur Verwendung. Die eine war auf Glas gekittet und besaß die Drehung $\varrho = \pm 2^0 37'$ für die Wellenlänge $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$. Die andere, die für Untersuchungen im Ultravioletten bestimmt war, war auf ein Diaphragma frei aufgekittet; bei ihr betrug die Drehung $\varrho = \pm 2^0 02'$ für die gleiche Wellenlänge.

Die mit den beiden Methoden 1. und 2. der Nicolkreuzung (bei Benutzung der Quarzquecksilberlampe und der Wellenlänge $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$) erzielte Einstellungsgenauigkeit ergibt sich aus der folgenden Tabelle, in welcher

p die Ablesungen am Analysatorteilkreis bei Einstellung auf Spalt,

p'_n die Ablesungen am Analysatorteilkreis bei Benutzung der dickeren drehenden Halbschattenplatte ($\varrho = \pm 2^0 37'$),

p''_n die entsprechenden Ablesungen bei Benutzung der dünneren drehenden Halbschattenplatte ($\varrho = \pm 2^0 02'$) bedeutet.

Tabelle 1.

p	p'_n	p''_n
$207^0 59'$	$207^0 57{,}5'$	$207^0 59'$
57,5	58	58,5
60	59	59
59	58,5	58,5
59	59	58,5
58,5	60	59
60	59	59,5
59	59	59,5
60	60	59,5
58,5	60	59,5
Mittel . . . . $207^0 59'$	$207^0 59'$	$207^0 59'$
Mittl. Fehler d. Mittels . . . $\pm 0{,}25'$	$\pm 0{,}27'$	$\pm 0{,}14'$

Man sieht, daß die Fehler bei Einstellung auf Spalt und bei Benutzung der dickeren drehenden Halbschattenplatte annähernd gleich groß sind, daß aber beide hinsichtlich der Einstellungsgenauigkeit von der dünneren drehenden Halbschattenplatte übertroffen werden.

Es ist zu bemerken, daß die Ebene der drehenden Halbschattenplatte genau senkrecht zur Richtung der auffallenden

Parallelstrahlung liegen muß, da sonst die Doppelbrechung des Quarzes Fehler verursachen kann. Fehlt die Möglichkeit, diese Orientierung mit Hilfe eines Gaußschen Okulars durch Autokollimation vorzunehmen, so erhält man ein einfaches Kriterium für die richtige Justierung durch die erzielte Übereinstimmung der mit den Methoden 1. und 2. bestimmten Analysatorstellungen.

III. Durchführung der Methode.

a) Verwendung des Soleilschen Kompensators als $\lambda/4$-Blättchen.

§ 11. Allgemeines über den Soleilschen Kompensator. Wie schon in § 5 bemerkt, wurde als $\lambda/4$-Blättchen ein Soleilscher Kompensator benutzt, der den Vorzug besitzt, daß er diese Verwendungsart bei jeder Wellenlänge des sichtbaren und ultravioletten Spektralbereichs gestattet. Hierzu war eine genaue Eichung der Kompensatortrommel erforderlich. Prinzipiell ist es zwar möglich, den Wert eines Trommelteils für jede beliebige Wellenlänge zu berechnen, falls er für eine Wellenlänge bekannt ist; da aber die möglicherweise vorhandenen Schleif- und Justierungsfehler des Kompensators sich im kurzwelligen Bereich stärker bemerkbar machen können, mußten die berechneten Werte durch die Beobachtung nachgeprüft werden.

Bei der Eichung der Kompensatortrommel wurde die Halbschattenmethode benutzt, welche früher von dem einen von uns angegeben wurde*; wir verweisen bezüglich der Einzelheiten auf die dortige Darstellung und geben in diesem Paragraphen nur eine kurze Zusammenfassung der im folgenden benötigten Beziehungen.

Wir wählen das Koordinatensystem wie in § 3 und legen die x-Achse in die Schwingungsrichtung des Polarisators *Po* (Fig. 3). Das Azimut der Schwingungsrichtung des Analysators *An* sei $\pi/2$, die Hauptschwingungsrichtungen des Soleilschen Kompensators *Kp* mögen die Azimute $+\pi/4$ und $-\pi/4$ besitzen. Zwischen Polarisator *Po* und Kompensator *Kp* soll sich eine dünne doppelbrechende Platte *H* befinden, die nur das halbe Gesichtsfeld bedeckt und weiterhin als doppelbrechende Halbschattenplatte bezeichnet wird. Ihre Phasendifferenz sei ϑ, das Azimut ihrer beschleunigenden Hauptschwingungs-

* G. Szivessy, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 271, 1919; ZS. f. Phys. **29**, 372, 1924; ZS. f. Instrkde. **46**, 454, 1926.

richtung sei ω. Mittels des Fernrohres F (Fig. 3 b) wird scharf auf die Trennungslinie von H eingestellt.

Die Trommel Tm des Kompensators befinde sich zunächst in der absoluten Nullstellung, die dadurch ausgezeichnet ist, daß das Keilpaar des Kompensators die gleiche Dicke besitzt wie die planparallele Platte; wir machen weiter die (unwesentliche) Annahme, daß bei einer Trommeldrehung im Sinne wachsender Trommelzahlen (positive Trommeldrehung) aus der absoluten Nullstellung heraus die Phasendifferenz δ des Kompensators negativ wird. Dreht man nun die Trommel, von der absoluten Nullstellung ausgehend, stets im positiven oder stets im negativen Sinne weiter, so erhält man in beiden Fällen ein System von m aufeinanderfolgenden Halbschattenstellungen ($\pm m = 0, 1, 2, \ldots$) in welchen δ durch

$$\delta = \delta' = -2m\pi + \frac{\bar{\vartheta}}{2} \tag{13}$$

gegeben ist und $\bar{\vartheta}$ durch

$$\operatorname{tg}\frac{\bar{\vartheta}}{2} = \sin 2\omega \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2} \tag{14}$$

definiert wird; $\bar{\vartheta}$ bezeichnen wir als die wirksame Phasendifferenz der doppelbrechenden Halbschattenplatte. In (13) sind für m die positiven bzw. negativen ganzen Zahlen zu nehmen, je nachdem die Trommel im positiven bzw. negativen Sinne weitergedreht wurde; der Halbschattenstellung $m = 0$ entspricht bei unserer Annahme eine negative Trommeldrehung.

Berechnet man die Halbschattenempfindlichkeit nach (11), so ergibt sich, daß dieselbe um so größer wird, je kleiner $\bar{\vartheta}$ ist, d. h. nach (14), je kleiner bei gegebener Phasendifferenz ϑ der doppelbrechenden Halbschattenplatte deren Azimut ω gewählt wird.

Sind e'_m ($\pm m = 0, 1, 2, \ldots$) die den aufeinanderfolgenden Halbschattenstellungen (13) entsprechenden Trommelstellungen, so ist der in Phasendifferenzen ausgedrückte Wert eines Trommelteils t durch

$$t = \frac{2\pi}{e'_{m+1} - e'_m} \tag{15}$$

gegeben.

Um die Nullstellungen der Trommel zu ermitteln, d. h. diejenigen Trommelstellungen, bei welchen $\delta = 2m\pi$ ($\pm m = 0, 1, 2, \ldots$) ist, dreht man den Kompensator in seiner Ebene (durch Drehen des Teilkreises T_2) um $\pi/2$; das System der Halbschattenstellungen (13)

wird jetzt gestört, und um es wieder herzustellen, muß man der Trommel die den Kompensatorphasendifferenzen

$$\delta = \delta'' = -2m\pi - \frac{\bar{\vartheta}}{2} \tag{16}$$

entsprechenden Stellungen geben. Sind e''_m ($\pm m = 0, 1, 2, \ldots$) diese Trommelstellungen, so folgt aus (13) und (16) für das System der Nullstellungen

$$e_m = \frac{e'_m + e''_m}{2} \quad (\pm m = 0, 1, 2, \ldots). \tag{17}$$

Die zur absoluten Nullstellung gehörende Trommelstellung e_0 ist dadurch ausgezeichnet, daß sie für alle Wellenlängen ungeändert bleibt*.

Im folgenden werden wir die Formel benötigen, mit der der Wert eines Trommelteils für eine beliebige Wellenlänge berechnet werden kann, falls derselbe für eine Wellenlänge bekannt ist. Sind n_1 und n_2 die Hauptbrechungsindizes des Quarzes für die Wellenlänge λ, n'_1 und n'_2 die entsprechenden Werte für die Wellenlänge λ', und bedeutet t den in Phasendifferenzen ausgedrückten Wert eines Trommelteils für λ, t' den entsprechenden Wert für λ', so gilt bekanntlich

$$t' = t\,\frac{\lambda}{\lambda'}\,\frac{n'_1 - n'_2}{n_1 - n_2}. \tag{18}$$

§ 12. Einzelheiten zur Eichung des Soleilschen Kompensators. 1. Orientierung des Soleilschen Kompensators. Der Soleilsche Kompensator *Kp* (Fig. 3) läßt sich bei dem von uns benutzten Instrument leicht (durch Verschrauben mit dem Teilkreiskörper T_2 mittels zweier Justierschrauben) in den Strahlengang bringen bzw. aus ihm entfernen. Die Kompensatortrommel *Tl* war in hundert Teile geteilt, die ganzen Umdrehungen konnten an einer linearen Skale abgelesen werden.

Um das erforderliche Kompensatorazimut $\pi/4$ zu erhalten, bestimmt man zuerst die Auslöschungsstellung des Soleilschen Kompensators bei gekreuzten Nicols und geht dann aus dieser Auslöschungsstellung durch Drehen des Kompensatorteilkreises T_2 um 45^0 heraus. Bei der Bestimmung der Auslöschungsstellung entfernt man die Halbschattenplatte *H*, beleuchtet mit dem Lichte der Quecksilberlampe und

* Wie eine einfache Betrachtung zeigt, gilt das gleiche auch für die Halbschattentrommelstellungen e'_0 und e''_0 zu beiden Seiten der absoluten Nullstellung e_0, falls Kompensator und Halbschattenplatte aus dem gleichen Material bestehen und $\omega = \pm\frac{\pi}{4}$ ist.

stellt mit dem Okular O scharf auf den Spalt S_1 ein; der Kompensatorteilkreis wird dann so lange gedreht, bis die auf dunklem Grunde erscheinenden Quecksilberlinien völlig verschwinden. Bei diesem Verfahren der Einstellung auf Spalt (vgl. § 10, Abs. 1) war der mittlere Fehler des Mittels aus zehn Einzelbeobachtungen $\pm 0{,}33'$; das Azimut des Kompensators war daher mit demselben Fehler behaftet, der aber zu klein war, um das Eichungsergebnis merklich zu beeinflussen.

Über weitere Einzelheiten bei einer genaueren Bestimmung der Auslöschungsstellungen des Kompensators vgl. § 16.

2. Prüfung der doppelbrechenden Halbschattenplatte. Die doppelbrechende Halbschattenplatte H (Fig. 3), die bei der Eichung des Soleilschen Kompensators im Ultravioletten benutzt wurde, war ein von der Firma Dr. Steeg & Reuter (Bad Homburg v. d. H.) geliefertes, parallel zur optischen Achse geschnittenes Quarzblättchen; dasselbe war frei auf einem Glasdiaphragma mit kreisrunder Öffnung von 10 mm Durchmesser aufgekittet und bedeckte nur die eine Gesichtsfeldhälfte. Das Diaphragma war auf eine durchbohrte Messingplatte gekittet, die durch einen grob geteilten Teilkreis* (in Fig. 3 nicht gezeichnet) in ihrer Ebene gedreht werden konnte; der Teilkreis wurde durch einen starken Rahmen getragen (in Fig. 3 ebenfalls weggelassen), der seinerseits mit der Rückseite des Rahmens R verschraubt war.

Die Phasendifferenz unserer doppelbrechenden Halbschattenplatte betrug $\vartheta = 0{,}156 \cdot 2\pi$ für $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$. Durch das Aufkitten war sie anscheinend etwas durchgebogen oder ungleichmäßig gespannt; jedenfalls zeigte sie bei Beleuchtung mit Licht des langwelligeren sichtbaren Spektralbereichs verwaschene, dunkle Interferenzbalken, die bei abnehmender Wellenlänge allmählich unmerklich wurden.

Wenn diese Unvollkommenheit zwar die Ausführung der Halbschatteneinstellungen auch im langwelligeren sichtbaren Spektralbereich nicht merklich störte, so mußte doch nachgeprüft werden, ob durch sie die Einstellungsgenauigkeit beeinflußt wurde; das geschah in der Weise, daß der Wert t eines Trommelteils für drei Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereichs einmal mit der Quarzhalbschattenplatte, das andere Mal mit einer dünnen fehlerfreien Glimmerhalbschattenplatte bestimmt wurde. Die Phasendifferenz der benutzten Glimmerhalbschattenplatte betrug

* Bekanntlich braucht man bei den Messungen das der doppelbrechenden Halbschattenplatte erteilte Azimut ω nicht zu kennen (vgl. die Literaturangaben in § 11); der der gewünschten Empfindlichkeit entsprechende Wert von ω wird durch Ausprobieren gefunden.

$\bar{\vartheta} = 0{,}085 \cdot 2\pi$; bei den Messungen wurden die Azimute der beiden Halbschattenplatten so gewählt, daß ihre wirksamen Phasendifferenzen $\bar{\vartheta}$ und somit auch ihre theoretischen Empfindlichkeiten nahezu gleich waren. Der mittlere Fehler des Mittels aus zehn Halbschatteneinstellungen war bei beiden Platten nahezu derselbe und betrug bei $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$ weniger als $\pm$ 1,4 Trommelteile.

Die Ergebnisse der mit der Quecksilberlampe ausgeführten Messungen sind in Tabelle 2 angegeben; in dieser bedeutet

λ die Wellenlänge in $\mathrm{m}\mu$,

$\bar{\vartheta}$ die wirksame Phasendifferenz der betreffenden Halbschattenplatte,

e'_{-1} die aus zehn einzelnen Trommelablesungen gemittelte, dem Werte $m = -1$ entsprechende Halbschattenstellung,

e'_0 die aus zehn einzelnen Trommelablesungen gemittelte, dem Werte $m = 0$ entsprechende Halbschattenstellung,

t den nach (15) berechneten Wert eines Trommelteils,

Δ die in Prozenten ausgedrückte Abweichung des mit der Quarzhalbschattenplatte ermittelten Wertes t von dem mit der Glimmerhalbschattenplatte ermittelten, bezogen auf letzteren.

Tabelle 2.

λ	Messung mit Glimmerhalbschattenplatte ($\bar{\vartheta} = 0{,}069 \cdot 2\pi$)				Messung mit Quarzhalbschattenplatte ($\bar{\vartheta} = 0{,}063 \cdot 2\pi$)				Δ
	e'_{-1}	e'	$e'_0 - e'_{-1}$	$t \cdot 10^3$	e'_{-1}	e'_0	$e'_0 - e'_{-1}$	$t \cdot 10^3$	
578	2847	5335	2488	2,525	2805	5289	2484	2,529	+ 0,16
546	3004	5339	2335	2,691	2963	5300	2337	2,689	— 0,07
436	3531	5345	1814	3,464	3468	5285	1817	3,458	— 0,17

Wie man sieht, betragen die Abweichungen Δ der mit den beiden Halbschattenplatten ermittelten Werte t weniger als 0,2 % und sind durch die Ablesungsfehler bedingt.

3. Bestimmung der absoluten Nullstellung. Die Verwendung des Soleilschen Kompensators als $\lambda/4$-Blättchen erforderte die Kenntnis der der absoluten Nullstellung entsprechenden Trommelstellung. Diese wurde erhalten, indem die Nullstellungen e_m nach dem in § 11 angegebenen Verfahren ermittelt und diejenige e_0 herausgesucht wurde, welche sich mit der Wellenlänge nicht änderte. Es ergab sich $e_0 = 5424$.

§ 13. Okulare und photographische Bestimmung der Halbschattenstellungen. Im Ultravioletten wurden die Halbschattenstellungen photographisch ermittelt. Hierzu wurde das die Halbschattenplatte tragende Diaphragma bei verschiedenen Trommel-

einstellungen des Soleilschen Kompensators photographiert; die gesuchte Halbschattenstellung ist dann diejenige, bei welcher die Schwärzung der Platte zu beiden Seiten der Trennungslinie gleich ist.

Der wesentliche Unterschied zwischen der okularen und der photographischen Ermittelung der Halbschattenstellungen ist der, daß bei ersterer die kontinuierliche zeitliche Änderung eines Kontrastes beobachtet wird, während bei der letzteren eine beschränkte Anzahl photographisch aufgenommener Kontraststufen im räumlichen Nebeneinander zu vergleichen sind und der Umschlag zwischen zwei aufeinanderfolgenden festzustellen ist.

Zur Erzielung einer möglichst hohen Genauigkeit kommt es darauf an, die Kontraste auf der Platte durch günstige Belichtungsdauer und geeignete Entwickler zu steigern. Zu beachten ist, daß die Kontrastempfindlichkeit der meisten photographischen Platten mit der Wellenlänge abnimmt. Diesem Mangel kann nur durch Vergrößerung der wirksamen Phasendifferenz $\bar{\vartheta}$ begegnet werden, da sich damit in den meisten Fällen härtere Kontraste erzielen lassen; die hierdurch erreichte Besserung überwiegt die durch die Vergrößerung von $\bar{\vartheta}$ hervorgerufene Abnahme der Halbschattenempfindlichkeit.

Zum experimentellen Vergleich der Meßgenauigkeit bei okularer und photographischer Ermittelung der Halbschattenstellungen wurde der in Phasendifferenzen ausgedrückte Wert t eines Trommelteils der Kompensatortrommel mit der im vorigen Paragraphen erwähnten Glimmerhalbschattenplatte für die Wellenlänge $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$ zuerst okular und dann (bei ungeänderter wirksamer Phasendifferenz $\bar{\vartheta}$) photographisch ermittelt, wobei wieder die Quarzlampe als Lichtquelle diente.

Bei der okularen Bestimmung von t wurde wie bei den im vorigen Paragraphen beschriebenen Messungen verfahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben, in welcher

e'_{-1} die zur Halbschattenstellung $m = -1$ gehörenden Trommelablesungen,

e'_0 die zur Halbschattenstellung $m = 0$ gehörenden Trommelablesungen,

t den nach (15) berechneten Wert eines Trommelteils bedeutet.

Bei der photographischen Bestimmung von t wurde das bei der okularen Bestimmung benutzte Fernrohr F (Fig. 3b) durch die Kamera C_2 (Fig. 3c) ersetzt (vgl. § 8, Abs. 3). Die Stellung der Kompensatortrommel wurde in der Nähe der okular bestimmten Halbschatten-

stellungen e'_{-1} und e'_0 achtmal um je zehn Trommelteile geändert und jede dieser Stellungen aufgenommen. Fig. 5a zeigt sechs dieser auf einer panchromatischen Agfaplatte zur Bestimmung von e'_0 hergestellten Aufnahmen mit den zugehörigen Trommeleinstellungen; man sieht deutlich,

Tabelle 3.

	e'_{-1}	e'_0
	3531	5345
	3528	5344
	3529	5345
	3532	5342
	3536	5346
	3533	5347
	3533	5344
	3532	5346
	3530	5346
	3529	5344
Mittel	3531	5345
Mittl. Fehler des Mittels . . .	± 0,77	± 0,46

$t = 3{,}464 \cdot 10^{-3}$

daß zwischen 5340 und 5350 ein Umschlag stattgefunden hat. Auf einer weiteren Platte, die in Fig. 5b reproduziert ist, wurden dann bei den zwischen 5340 und 5350 liegenden Trommeleinstellungen Aufnahmen gemacht. Bei 5345 ist ein merklicher Intensitätsunterschied der beiden Hälften nicht mehr festzustellen; bei den benachbarten Aufnahmen ist die Feststellung des Intensitätsunterschiedes besonders dann noch leicht möglich, wenn man zwei zu verschiedenen Seiten der Halbschattenstellung liegende Bilder (z. B. die den Trommeleinstellungen 5344 und 5346 entsprechenden) miteinander vergleicht. Auf diese Weise ergab sich

$$e'_{-1} = 3530, \qquad e'_0 = 5345$$

und somit nach (15)

$$t = 3{,}462 \cdot 10^{-3},$$

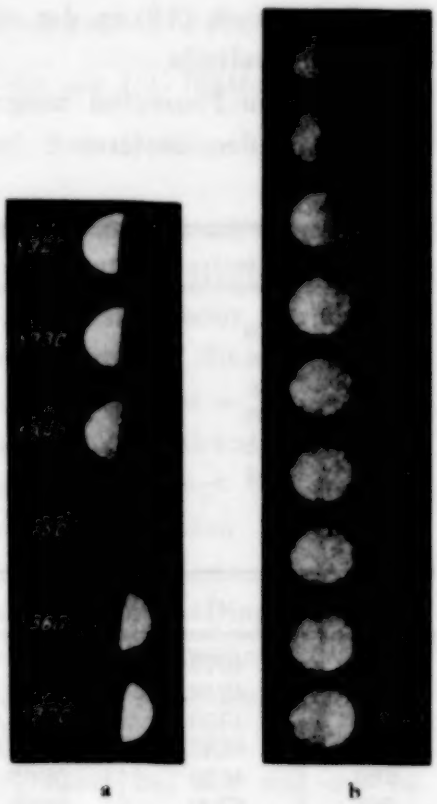
was mit dem in Tabelle 3 angegebenen Werte gut übereinstimmt.

Bedeutend leichter, als die Kopien in der Ansicht auszuwerten, ist es, die Negative selbst zu benutzen. Es erwies sich als zweckmäßig, die Platten zur Vergrößerung der Vergleichsfelder mit einer Lupe in der Durchsicht gegen eine stark beleuchtete Milchglasscheibe zu betrachten; die Halbschattenstellung ist dann weit deutlicher zu erkennen, als in der Abbildung der Fig. 5b. Selbst auf diese Weise gelingt es nicht immer,

den Umschlag schon beim ersten Versuch festzustellen, und man muß dann den Kontrast durch Variieren der Belichtungszeit und des Entwicklers zu erhöhen versuchen; bewährt hat sich ein Metol-Hydrochinon-Entwickler, der doppelt soviel Hydrochinon enthält, wie üblich.

Die photographische Methode ist der okularen bei allen Wellenlängen überlegen, die (wie z. B. die Strahlung des blauen und violetten Spektralbereichs) zum subjektiven Photometrieren nicht besonders geeignet sind; diese Überlegenheit war auch bei der benutzten Wellenlänge $\lambda = 436$ mμ vorhanden, wie schon ein oberflächlicher Vergleich der Tabelle 3 mit Fig. 5b zeigt.

§ 14. Eichung der Kompensatortrommel im Ultravioletten. Die Eichung der Kompensatortrommel im Ultravioletten erfolgte photographisch in der in § 13 angegebenen Weise; ein Urteil über die Richtigkeit der erhaltenen Resultate ergab sich aus der Übereinstimmung der berechneten und der photographisch ermittelten Werte von t. Als Lichtquelle diente die Quarzquecksilberlampe.



a b

Fig. 5.

Die Berechnung erfolgte nach Gleichung (18), indem t für die Wellenlänge $\lambda = 546$ mμ okular ermittelt wurde. Wir fanden für diese Wellenlänge als Mittel aus mehreren Messungsreihen $t = 2{,}687 \cdot 10^{-3}$; die Werte $n_1' - n_2'$ ergaben sich aus den Beobachtungen von Martens* unmittelbar oder durch graphische Interpolation. Die Ergebnisse der Interpolation sind für die bei den folgenden Messungen benutzten Wellenlängen in Tabelle 4 eingetragen, wobei die letzte Dezimale bis zu zwei Einheiten unsicher ist.

Bei den Messungen von c_{-1}' und c_0' im Ultravioletten betrug das Azimut der doppelbrechenden Quarzhalbschattenplatte etwa 13° bei den Wellenlängen $\lambda > 297$ mμ und etwa 30° bei den Wellenlängen

* F. F. Martens, Ann. d. Phys. (4) **6**, 628, 1901.

$\lambda < 297\ m\mu$. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt, in welcher bedeutet:

λ die Wellenlänge in $m\mu$,

e'_{-1} die zur Halbschattenstellung $m = -1$ gehörende, photographisch ermittelte Trommelstellung,

e'_0 die zur Halbschattenstellung $m = 0$ gehörende, photographisch ermittelte Trommelstellung,

t den nach (15) aus den Beobachtungen bestimmten Wert eines Trommelteils,

t' den nach (18) in der oben angegebenen Weise berechneten Wert eines Trommelteils,

Δ die in Prozenten ausgedrückte Abweichung des Wertes t von t', bezogen auf den letzteren.

Tabelle 4.

λ (in $m\mu$)	$(n'_1 - n'_2) \cdot 10^4$	λ (in $m\mu$)	$(n'_1 - n'_2) \cdot 10^4$
578	91,4	313	101,3
546	91,7	297	103,0
436	94,2	280	105,0
405	95,4	265	107,7
365	97,2	254	109,6
334	99,5		

Tabelle 5.

λ	e'_{-1}	e'_0	$t \cdot 10^3$	$t' \cdot 10^3$	Δ
365	4076	5550	4,263	4,261	+ 0,05
334	4242,5	5561,5	4,764	4,766	— 0,05
313	4359	5578,5	5,152	5,178	— 0,50
297	4455,5	5584,5	5,565	5,548	+ 0,31
280	4618	5665	6,001	6,000	0,00
265	4700	5666	6,504	6,502	+ 0,03
254	4762	5668	6,935	6,903	+ 0,46

Wie man sieht, betragen die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten höchstens 0,5 %. Zum Teil gehen diese Abweichungen auf die Ungenauigkeit bei der Interpolation der Differenz der Brechungsindizes zurück; die Abweichungen des photographisch ermittelten Wertes vom wahren Werte sind daher jedenfalls noch kleiner, als in Tabelle 5 angegeben. Bei der Einstellung des Kompensators auf eine bestimmte Phasendifferenz nimmt man daher am besten einen Trommelwert, der aus dem beobachteten Werte t und dem berechneten Werte t' gemittelt ist.

b) Messung der Konstanten einer Schwingungsbahn im Ultravioletten bei sehr kleiner Elliptizität.

§ 15. Anordnung zur Messung der Konstanten einer Schwingungsbahn im Ultravioletten. Das Prinzip der von uns benutzten Anordnung zur Messung der Konstanten einer Schwingungsbahn im Ultravioletten ergibt sich aus § 5; danach bestand dieselbe

1. aus einem mit einem Teilkreis verbundenen drehbaren Analysator;

2. aus einem vor dem Analysator an einem drehbaren Teilkreis angebrachten Soleilschen Kompensator, dessen Trommel so eingestellt war, daß er für die Wellenlänge der zu analysierenden Welle die Phasendifferenz $\delta = \frac{\pi}{2}$ besaß, somit für diese Welle als $\lambda/4$-Blättchen wirkte;

3. aus einer zwischen Analysator und Soleilschem Kompensator befindlichen drehenden Halbschattenplatte.

Die Einzelheiten der Anordnung sind aus Fig. 3d zu ersehen, bei welcher K_2 das gleichbezeichnete Kollimatorrohr der Hauptfigur 3 bedeutet (nach Entfernung von *Kp* und *H*). Der Analysator *An* und die Teilkreise T_2 und T_3 sind bereits in § 7 beschrieben. Mit dem Körper des Teilkreises T_2 sind die beiden durchbohrten Träger m_1 und m_2 fest verbunden; letztere besitzen je einen Ansatz mit Schwalbenschwanzführung zur Aufnahme des Schlittens l_1 bzw. l_2. l_1 trägt die drehende Halbschattenplatte *D*, l_2 den als $\lambda/4$-Blättchen dienenden Soleilschen Kompensator *Kp*.

Die drehende Halbschattenplatte *D* war auf einem Diaphragma frei aufgekittet und noch dünner, als die beiden in § 10 erwähnten Platten; ihre Drehung betrug $\varrho = \pm 30'$. Der Soleilsche Kompensator *Kp* war derselbe, dessen Eichung in § 12 bis 14 besprochen wurde.

Bei einer Drehung des Teilkreises T_2 führt bei der von uns benutzten Anordnung die drehende Halbschattenplatte *D* die Bewegung des Soleilschen Kompensators mit aus. Da das Azimut der drehenden Halbschattenplatte beliebig sein darf, so ist ihre Mitbewegung prinzipiell gleichgültig, wofern (vgl. § 10) ihre Ebene genau senkrecht zur auffallenden Parallelstrahlung liegt und ihre Normale mit der Drehachse von T_2 zusammenfällt. Bei unserer Anordnung war letztere Bedingung nicht genau erfüllt, doch machte sich bei den sehr kleinen Winkeln, um welche T_2 gedreht wurde, das hierbei eintretende „Schleudern" nicht mehr bemerkbar.

§ 16. Orientierung des Soleilschen Kompensators als $\lambda/4$-Blättchen. Die Verwendung des Soleilschen Kompensators als

$\lambda/4$-Blättchen bei der von uns benutzten, in § 4 auseinandergesetzten Methode erfordert eine genauere Bestimmung seiner Auslöschungsrichtungen, als bei der Eichung der Kompensatortrommel (vgl. § 12) erforderlich war. Wir geben hier eine Zusammenstellung der zu beachtenden Einzelheiten und bemerken, daß bei allen folgenden Messungen die Auslöschungsstellung des Kompensators nicht, wie in § 12, durch Einstellen auf Spalt, sondern unter Benutzung der drehenden Halbschattenplatte durch Einstellen auf Halbschatten ausgeführt wurde (vgl. hierzu § 10, Abs. 2).

1. Einfluß mangelhafter Justierung der Kompensatorteile. Bei der Art, wie die handelsüblichen Soleilschen Kompensatoren hergestellt werden, sind kleine Justierungsfehler (Abweichungen der optischen Achsenrichtungen der einzelnen Teile von der richtigen Lage) unvermeidlich; dieselben bedingen, daß die „Auslöschungsstellung" des Soleilschen Kompensators (bei bestimmter Trommeleinstellung) zwischen gekreuzten Nicols sich mit der Wellenlänge ändert und daß die einer bestimmten Trommeleinstellung entsprechende Phasendifferenz δ des Kompensators von dessen Azimut abhängt.

Die Abhängigkeit der Auslöschungsstellung von der Wellenlänge zeigt oszillatorischen Verlauf und wird berücksichtigt, indem man die Auslöschungsstellung (bei der der Phasendifferenz $\delta = \frac{\pi}{2}$ entsprechenden Trommelstellung) für jede Wellenlänge gesondert ermittelt; die Unterschiede der extremen Werte betrugen bei unserem Kompensator bis zu 40'.

Die Abhängigkeit der einer bestimmten Trommelstellung entsprechenden Phasendifferenz δ des Kompensators von dessen Azimut ist am stärksten für $\delta = 2m\pi$ ($\pm m = 0, 1, 2, \ldots$), am geringsten für $\delta = \frac{2m+1}{2}\pi$. Bei den folgenden Messungen befand sich der Soleilsche Kompensator in einem von 0 wenig verschiedenen Azimut; da aber diejenige Trommelstellung benutzt wurde, welche der Phasendifferenz $\delta = \frac{\pi}{2}$ im Azimut $\frac{\pi}{4}$ entsprach, wirkte der Kompensator wie ein unvollkommenes $\lambda/4$-Blättchen. Bekanntlich läßt sich der Einfluß eines solchen bei der Sénarmontschen Methode rechnerisch leicht berücksichtigen*, doch waren die Abweichungen bei uns so klein, daß sie vernachlässigt werden konnten.

* A. Cotton und H. Mouton, Ann. chim. phys. (8) **20**. 275, 1911.

2. Einfluß der Temperatur. Bei dem von uns benutzten Soleilschen Kompensator war, wie meist üblich, der verschiebbare Keil nur an einem Ende befestigt, während der feststehende Keil und die planparallele Platte eingekittet waren; in diesen beiden Teilen treten bei Temperaturschwankungen Spannungen auf, die eine störende künstliche Doppelbrechung veranlassen. Bei genauen Messungen mußte daher die Temperatur des Versuchsraumes konstant gehalten werden; sie wurde zu dem Zwecke bei den endgültigen Versuchen durch einen Heizwiderstand reguliert, während gleichzeitig ein „Fönapparat" für gleichmäßige Verteilung der erwärmten Luft sorgte. Auf diese Weise gelang es, die Temperatur des Versuchsraumes während einer Messungsreihe auf $\pm {}^1/_4{}^0$ C konstant zu halten, was sich als ausreichend erwies.

3. Einfluß der Schwankungen des Einfallswinkels. Infolge der Prismenwirkung der Kompensatorkeile machen sich Abweichungen des Einfallswinkels von der senkrechten Inzidenz, sowie kleine Schwankungen derselben störender bemerkbar, als bei einem gewöhnlichen, planparallelen $\lambda/4$-Blättchen. Es muß deshalb auf ruhigen Brand und feste Stellung der Lichtquelle besonders sorgfältig geachtet werden.

§ 17. Vergleich der Meßgenauigkeit bei Benutzung des auf die Phasendifferenz $\delta = \frac{\pi}{2}$ eingestellten Soleilschen Kompensators und eines $\lambda/4$-Blättchens. Um die Brauchbarkeit des auf $\delta = \frac{\pi}{2}$ eingestellten Soleilschen Kompensators als $\lambda/4$-Blättchen bei der Sénarmontschen Methode zu prüfen, wurden Azimut und Elliptizität ein und derselben Schwingungsbahn ermittelt, einmal unter Verwendung des auf die Phasendifferenz $\delta = \frac{\pi}{2}$ eingestellten Soleilschen Kompensators, das andere Mal bei Benutzung des bisher üblichen* $\lambda/4$-Blättchens.

Als $\lambda/4$-Blättchen diente ein von der Firma Dr. Steeg & Reuter (Bad Homburg v. d. H.) hergestelltes, parallel zur optischen Achse geschnittenes und zwischen Deckgläser gekittetes Quarzblättchen; für $\lambda = 641\ \mathrm{m}\mu$ betrug seine Phasendifferenz $\delta = 0{,}250 \cdot 2\pi$ mit einem Fehler von $\pm 3 \cdot 10^{-3}$**. Es wurde auf einen mit einem Diaphragma

* Vgl. z. B. die in § 4 zitierten Arbeiten von A. Cotton und H. Mouton und ihrer Schüler.

** Bei Ermittelung dieser Werte wurde zuerst die Phasendifferenz des Blättchens für eine Anzahl Wellenlängen gemessen (mittels des Soleilschen Kompensators mit Halbschattenvorrichtung; vgl. den Literaturhinweis in § 11) und dann

versehenen Schlitten aufgekittet, der leicht mit dem den Soleilschen Kompensator *Kp* tragenden Schlitten l_2 (vgl. Fig. 3d) ausgewechselt werden konnte.

Als Lichtquelle diente das kontinuierliche Spektrum einer mit 30 Amp. betriebenen Osram-Nitra-Projektionslampe; um möglichst monochromatisches Licht zu erhalten, wurden als Dispersionssystem zwei Prismen (vgl. § 8, Abs. 2) benutzt und ein enger Spektralbezirk herausgeschnitten, dessen optischer Schwerpunkt bei $\lambda = 641\ \mathrm{m}\mu$ lag.

Die zu analysierende Schwingungsbahn wurde durch ein dünnes Glimmerblättchen erzeugt, das auf einem Diaphragma frei aufgekittet war: es konnte mittels eines Teilkreises, der sich zwischen Polarisator *Po* und Analysator *An* an Stelle des entfernten Tischchens *Tn* (Fig. 3) befand, in seiner Ebene gedreht werden. Zur Herstellung einer Schwingungsbahn, deren Elliptizität die gewünschte Größe besaß, wurde ihr ein geeignetes Azimut erteilt.

Als drehende Halbschattenplatte diente die in § 15 angegebene.

Die Ergebnisse einer einzelnen Messungsreihe sind in Tabelle 6 enthalten; in dieser bedeutet

p_0 die Ablesung am Analysatorteilkreis bei der der Nicolkreuzung entsprechenden Halbschattenstellung;

p_1 die Ablesung am Analysatorteilkreis bei der Halbschattenstellung nach Einbringen des die elliptisch polarisierte Welle erzeugenden Glimmerblättchens;

$\varphi = p_1 - p_0 + 90^0$ das gemäß Gleichung (5) berechnete Azimut der Schwingungsbahn (bezogen auf die Schwingungsrichtung des Polarisators);

σ_0 die Ablesung am Kompensatorteilkreis bei der Auslöschungsstellung des Soleilschen Kompensators bzw. des $\lambda/4$-Blättchens;

$\sigma_1 = \sigma_0 + p_1 - p_0$ die Ablesung am Kompensatorteilkreis bei der Normallage (vgl. § 3, Abs. 2) des Soleilschen Kompensators bzw. des $\lambda/4$-Blättchens*;

---

durch graphische Interpolation diejenige Wellenlänge festgestellt, für welche ϑ annähernd gleich $\pi/2$ war. Für diese und einige unmittelbar benachbarte Wellenlängen wurde dann die Phasendifferenz erneut bestimmt bzw. aus den bekannten Brechungsindizes des Quarzes (vgl. § 14) berechnet und die der Phasendifferenz $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ entsprechende Wellenlänge ermittelt; dieselbe ergab sich in dieser Weise zu $\lambda = 641\ \mathrm{m}\mu$.

* Hierbei ist die aus den Mittelwerten von p_1 und p_0 gebildete Differenz $p_1 - p_0$ (entsprechend der Teilkreiseinteilung) auf volle halbe Minuten auf- bzw.

Tabelle 6.

	p_0	p_1	φ	Messung mit Soleilschem Kompensator				Messung mit $\lambda/4$-Blättchen			
				σ_0	σ_1	p_2	ψ	σ_0	σ_1	p_2	ψ
	98°52′	98°55′	90°03′	308°39,5′		99°01,5′		324°22,5′		99°01,5′	
	98 52,5	98 54,5	90 02	308 39,5		99 01,5		324 22		99 01	
	98 52,5	98 55	90 02,5	308 40,5	308°42′	99 02	6,9′	324 21,5	324°24′	99 02	6,9′
	98 53	98 54,5	90 01,5	308 40		99 01,5	± 0,16′	324 22		99 02	± 0,22′
	98 53	98 54,5	90 01,5	308 39,5		99 01,5		324 22,5		99 01,5	
Mittel:	98°52,6′	98°54,7′	90°02,1′	308°39,8′		99°01,6′		324°22,1′		99°01,6′	
Mittl. Fehler des Mittels:	± 0,19′	± 0,12′	± 0,29′	± 0,20′		± 0,10′		± 0,16′		± 0,19′	

Tabelle 7.

Nr.	p_0	p_1	φ	Messung mit Soleilschem Kompensator				Messung mit $\lambda/4$-Blättchen				Δ
				σ_0	σ_1	p_2	ψ	σ_0	σ_1	p_2	ψ	
1	98°52,6′	98°54,7′	90°02,1′	308°39,8′	308°42′	99° 1,6′	6,9′	324°22,1′	324°24′	99° 1,6	6,9′	0,0
2	98 51,5	98 53,9	90 02,4	308 38,3	308 40,5	99 2,2	8,3	324 16,3	324 18,5	99 2,4	8,5	− 2,3
3	98 51,5	98 55,4	90 03,9	308 37,6	308 41,5	99 4,8	9,4	324 16,3	324 20	99 4,8	9,4	0,0
4	98 51,7	98 55	90 03,3	308 37,7	308 41	98 42,6	12,4	324 15,2	324 18,5	99 42,6	12,4	0,0
5	98 51,7	98 48	89 56,3	308 37,7	308 34	99 10,8	22,8	324 15,2	324 11,5	99 10,7	22,7	+ 0,4
6	98 51,7	98 39,4	89 47,7	308 37,7	308 25,5	99 27,9	48,5	324 15,2	324 3	99 28	48,6	− 0,2
7	98 52,4	99 11,1	90 18,7	308 38,5	308 57	100 41,7	1°30,6′	324 16,2	324 35	100 42,6	1°31,5′	− 1,0
8	98 53	99 16,8	90 23,8	308 38,5	309 2,5	101 14,4	1 57,6	324 22,8	324 46,5	101 14,9	1 58,1	− 0,4

p_2 die Ablesung am Analysatorteilkreis bei der Halbschattenstellung, nachdem der Soleilsche Kompensator bzw. das $\lambda/4$-Blättchen sich im Azimut σ_1 befinden;

$\psi = p_2 - p_1$ der gemäß Gleichung (8) aus den Mittelwerten p_1 und p_2 berechnete Winkel der Elliptizität.

Tabelle 7 enthält eine Reihe von ausgemessenen Schwingungsbahnen, die durch Änderung des Azimuts des erwähnten Glimmerblättchens erhalten wurden. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in Tabelle 6; außerdem bedeutet Δ die in Prozenten ausgedrückte Abweichung des mit dem Soleilschen Kompensator gemessenen Winkels ψ von dem mit dem $\lambda/4$-Blättchen gemessenen, bezogen auf letzteren. p_0, p_1, p_2 und σ_0 sind die Mittelwerte aus je fünf Einzelablesungen; vor jeder Messungsreihe (mit Ausnahme von Nr. 5 und 6) wurden p_0 und σ_0 neu bestimmt*.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den mit dem als $\lambda/4$-Blättchen benutzten Soleilschen Kompensator einerseits und dem eigentlichen $\lambda/4$-Blättchen andererseits erhaltenen Werten auch bei den Schwingungsbahnen mit sehr kleiner Elliptizität recht befriedigend.

§ 18. Vergleich der im sichtbaren Spektralbereich gemessenen und berechneten Konstanten einer Schwingungsbahn. Um die systematischen Fehler der Methode beurteilen zu können, haben wir zunächst im sichtbaren Spektralbereich die Konstanten ein und derselben Schwingungsbahn okular gemessen und dann berechnet.

Die Schwingungsbahn wurde in derselben Weise erzeugt, wie im vorigen Paragraphen angegeben. Wir denken uns das Koordinatensystem ebenso gelegt wie in § 3 und lassen die x-Achse mit der Schwingungsrichtung des Polarisators zusammenfallen. Ist γ das Azimut der beschleunigenden Hauptschwingungsrichtung des Glimmerblättchens und Θ seine Phasendifferenz, so gelten für die Größen φ und ψ der aus dem Glimmerblättchen austretenden, elliptisch polarisierten Welle nach (2) und (3) die Gleichungen

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \operatorname{tg} 2\gamma \cos\Theta,$$
$$\sin 2\psi = \mp \sin 2\gamma \sin\Theta.$$

---

abgerundet; eine einfache Rechnung zeigt, daß die Messung von ψ hierdurch nicht beeinflußt wird. Vgl. A. Cotton und H. Mouton, Ann. chim. phys. (8) **11**. 161, 1907.

* Wegen der im Laufe der Zeit eintretenden kleinen Temperaturänderungen des Versuchsraumes (vgl. § 16, Abs. 2).

Erteilt man dem Glimmerblättchen ein anderes Azimut γ', so erhält man ein neues Wellensystem φ' und ψ', das mit γ' und Θ durch ein gleichartiges Gleichungssystem zusammenhängt; aus diesem und dem vorigen erhält man durch Elimination von $\cos\Theta$ bzw. $\sin\Theta$ die Beziehungen

$$\operatorname{tg} 2\varphi' = \frac{\operatorname{tg} 2\gamma}{\operatorname{tg} 2\gamma'} \operatorname{tg} 2\varphi, \qquad \sin 2\psi' = \frac{\sin 2\gamma}{\sin 2\gamma'} \sin 2\psi. \tag{19}$$

Die Größen φ' und ψ' lassen sich einerseits direkt messen, andererseits können sie (nach Messung der Azimute γ und γ', sowie der Ausgangswerte φ und ψ) aus den Gleichungen (19) berechnet werden.

Es kamen zwei verschieden dicke Glimmerblättchen zur Verwendung, die, wie in § 17 beschrieben, montiert waren; für die Wellenlänge $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$ war bei dem dickeren Blättchen $\Theta = 0{,}070 \cdot 2\pi$, bei dem dünneren $\Theta = 0{,}012 \cdot 2\pi$. An dem Teilkreis, der das Glimmerblättchen trug, konnten ganze Minuten abgelesen und halbe Minuten noch geschätzt werden *.

Als Lichtquelle diente wieder die Osram-Nitra-Projektionslampe, aus deren Spektrum ein enger Bezirk mit dem optischen Schwerpunkt bei $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$ herausgeschnitten wurde.

Die Messung von γ und γ' wurde in der Weise ausgeführt, daß zuerst die Auslöschungsstellung ($\gamma = 0$) des Glimmerblättchens nach der früher von uns angegebenen Methode ** ermittelt und, von dieser Stellung ausgehend, dem Teilkreis eine geeignete Drehung γ bzw. γ' erteilt wurde. Bei der Bestimmung der Auslöschungsstellung $\gamma = 0$ betrug der mittlere Fehler des Mittels aus zehn Einzeleinstellungen bei dem dickeren Glimmerblättchen $\pm 0{,}2'$, bei dem dünneren $\pm 0{,}7'$.

Der Gang der Messung von φ und ψ war derselbe, wie bei den im vorigen Paragraphen beschriebenen Versuchen. Vor jeder Messungsreihe

Tabelle 8.

Nr.	γ	φ	ψ	γ'	φ'		ψ'		$\delta\varphi'$	$\Delta\psi'$
					beob.	ber.	beob.	ber.		
1	20,0′	2,9′	8,4′	40,0′	5,5′	5,8′	16,9′	16,8′	− 0,3′	+ 0,6
2	30,0′	4,3′	12,6′	60,0′	9,2′	8,6′	25,4′	25,2′	+ 0,6′	+ 0,8
3	3° 0′	2,0′	13,0′	6° 0′	4,3′	4,1′	25,6′	25,9′	+ 0,2′	− 1,2

* Nur bei vereinzelten Messungen stand ein Teilkreis zur Verfügung, der noch halbe Minuten abzulesen gestattete.

** G. Szivessy und Cl. Münster, ZS. f. Phys. **47**, 357, 1928.

wurde die Nicolkreuzung und die Bestimmung der Auslöschungsrichtung des Kompensators erneut vorgenommen*.

Die aus je fünf Einzelmessungen gemittelten Schlußergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt. In dieser bedeutet

γ das Ausgangsazimut des Glimmerblättchens;
φ das zu γ gehörende beobachtete Azimut der Schwingungsbahn;
ψ den zu γ gehörenden beobachteten Winkel der Elliptizität;
γ' das neue Azimut des Glimmerblättchens;
φ' das zu γ' gehörende [beobachtete bzw. nach (19) berechnete] Azimut der Schwingungsbahn;
ψ' den zu γ' gehörenden [beobachteten bzw. nach (19) berechneten) Winkel der Elliptizität;
$\delta\varphi'$ die Abweichung des beobachteten vom berechneten Werte φ';
$\Delta\psi'$ die in Prozenten ausgedrückte (aufgerundete) Abweichung des beobachteten Wertes ψ' vom berechneten, bezogen auf letzteren.

Bei den Messungsreihen Nr. 1 und 2 wurde das dickere, bei der Messungsreihe Nr. 3 das dünnere Glimmerblättchen benutzt.

Wie man sieht, stimmen die beobachteten und berechneten Werte des Azimuts φ' bis auf Bruchteile einer Minute miteinander überein. Die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten ψ' betragen weniger als 1,2%.

§ 19. Vergleich okular und photographisch gemessener Halbschattenstellungen. Die photographische Bestimmung der Halbschattenstellungen erfolgte nach der in § 5 angegebenen Weise; für die meßtechnischen Einzelheiten bei der Ermittlung der Analysator-Teilkreiseinstellung, für welche der Halbschatten eintrat, gilt sinngemäß das in § 13 Gesagte.

Zur Beurteilung der Meßgenauigkeit des photographischen Verfahrens wurden die Halbschattenstellungen bei der Ausmessung ein und derselben Schwingungsbahn zuerst okular und dann photographisch ermittelt; die Schwingungsbahn wurde mittels eines Glimmerblättchens in der in den §§ 17 und 18 angegebenen Weise erzeugt. Als Lichtquelle diente wieder die Osram-Nitra-Projektionslampe, aus derem Spektrum ein enger Bezirk mit dem optischen Schwerpunkt bei $\lambda = 467$ mμ herausgeschnitten wurde.

Bei der okularen Messung wurde in der bereits beschriebenen Weise verfahren.

---

* Wegen der im Laufe der Zeit eintretenden kleinen Temperaturänderungen des Versuchsraumes (vgl. § 16, Abs. 2).

Zur photographischen Messung wurde (vgl. § 8, Abs. 3) das Fernrohr F durch die Kamera C_3 (Fig. 3c) ersetzt. Das Azimut des Analysators wurde durch Drehen seines Teilkreises in der Umgebung der okular gemessenen Halbschattenstellung zunächst zehnmal um je zwei Minuten geändert und jede dieser Stellungen photographisch aufgenommen: die erhaltenen Aufnahmen sahen dann ähnlich aus wie die in Fig. 5a dargestellten. Diejenigen beiden Teilkreiseinstellungen, zwischen denen der Umschlag eingetreten war, wurden herausgegriffen, das durch sie begrenzte Intervall nochmals in halbe Minuten unterteilt und aus den zugehörigen Aufnahmen die Halbschattenstellung ermittelt. Eine Wiedergabe dieser feineren Einengung, die auf der Platte ähnlich aussieht wie Fig. 5b, durch eine Abbildung ist leider nicht möglich, da es trotz sorgfältiger Versuche nicht gelang, den auf der Originalplatte in der Durchsicht noch gut feststellbaren Umschlag in einer Kopie deutlich zu machen.

Zeigten bei der feineren Einengung die zwei benachbarten Teilkreiseinstellungen p' und p'' entsprechenden Aufnahmen Umschlag, so wurde für die der Halbschattenstellung entsprechende Teilkreiseinstellung $p = \frac{p' + p''}{2}$ gesetzt. War dagegen bei der zu einer Teilkreiseinstellung p gehörenden Aufnahme ein Schwärzungsunterschied zu beiden Seiten der Trennungslinie nicht mehr festzustellen, während die zu den benachbarten Teilkreiseinstellungen gehörenden Aufnahmen Umschlag zeigten, so wurde p als Halbschatteneinstellung genommen.

Als Beispiel sind in der folgenden Tabelle 9 die okular und photographisch bestimmten Werte von ψ für eine Schwingungsbahn angegeben; p_1 und p_2 haben die bisherige Bedeutung, ψ ist aus p_1 und p_2 nach (9) berechnet. Die bei den okular bestimmten Werten angegebenen Fehler sind die mittleren Fehler des Mittels aus zehn Einzelablesungen.

Tabelle 9.

	Okulare Bestimmung	Photographische Bestimmung
p_1 . . .	102° 33,45′ (± 0,32′)	102° 33,5′
p_2 . . .	102 19,5 (± 0,33′)	102 19,5
ψ . . .	13,9	14,0

§ 20. Vergleich der im ultravioletten Spektralbereich gemessenen und berechneten Konstanten einer Schwingungsbahn. Die Prüfung der Brauchbarkeit der Methode im ultravioletten Spektralbereich erfolgte wieder in der Weise, daß für verschiedene Wellen-

längen die nämlichen Schwingungsbahnen einerseits photographisch ausgemessen, andererseits nach dem in § 18 angegebenen Verfahren berechnet wurden. Das Prinzip der Prüfungsmethode war also dasselbe, wie in § 18 angegeben, nur traten an Stelle der okular ermittelten Halbschattenstellungen die photographisch bestimmten.

Als Lichtquelle im Ultravioletten diente die Quarzquecksilberlampe; die zu untersuchenden Schwingungsbahnen wurden durch das dünnere der beiden in § 18 erwähnten Glimmerblättchen erzeugt, das noch Licht von der Wellenlänge $\lambda = 240\,\mathrm{m}\mu$ mit merklicher Intensität durchließ. Wegen der Dispersion der Auslöschungsstellung war es nötig, diese für jede der benutzten Wellenlängen gesondert zu bestimmen.

Der Gang einer photographischen Messung war folgender: Nachdem die Nicols im Sichtbaren gekreuzt waren (Bestimmung der Analysatorteilkreisstellung p_0), wurde die Auslöschungsstellung des Soleilschen Kompensators durch Ermittelung der betreffenden Halbschattenstellung photographisch bestimmt* und der Kompensatorteilkreis in dem so gefundenen Azimut belassen**. Dann wurde das die gewünschte Schwingungsbahn erzeugende Glimmerblättchen in den Strahlengang gebracht und seine Auslöschungsstellung (Azimut $\gamma = 0$) durch photographische Ermittelung der betreffenden Halbschattenstellung festgestellt; nachdem dem Glimmerblättchen ein geeignetes Azimut γ erteilt worden war, wurde der Soleilsche Kompensator aus dem Strahlengang entfernt und durch sukzessives Drehen des Analysators dessen neue Halbschattenstellung (Analysatorteilkreisstellung p_1) photographisch aufgesucht. Aus p_1 und p_0 berechnete sich das Azimut φ der Schwingungsbahn nach Gleichung (6).

Der Kompensatorteilkreis erhielt jetzt eine Drehung φ, so daß der wieder in den Strahlengang eingeführte Soleilsche Kompensator sich als $\lambda/4$-Blättchen in der Normallage befand; erneutes Nachdrehen des Analysators und photographische Bestimmung seiner nunmehrigen Halbschattenstellung lieferte die Analysatorteilkreiseinstellung p_2, die zusammen mit p_1 gemäß Gleichung (9) den gesuchten Winkel ψ der Elliptizität ergab.

Die Ergebnisse einiger Messungen sind in Tabelle 10 zusammengestellt, in welcher λ die benutzte Wellenlänge in $\mathrm{m}\mu$ bedeutet und die übrigen Bezeichnungen dieselben sind wie in Tabelle 8.

---

* Bei diesen Bestimmungen war die Kompensatortrommel für die betreffende Wellenlänge auf die Phasendifferenz $\delta = \frac{\pi}{2}$ eingestellt (vgl. § 16, Abs. 1).

** Wegen der gleich vorzunehmenden Bestimmung der Auslöschungsstellung des Glimmerblättchens nach dem in § 18 zitierten Verfahren.

Tabelle 10.

Nr.	λ	γ	φ	ψ	γ'	φ'		ψ'		$\vartheta\varphi'$	$\Delta\psi'$
						beob.	ber.	beob.	ber.		
1	254	3°0′	8,0′	26,5′	2°0′	5,7′	5,3′	17,5′	17,7′	+ 0,4′	— 1,1′
2	366	3 0	0,7	21,0	4 0	1,0	0.9	27,7	28,0	+ 0,1	— 1,1
3	366	3 0	0,7	21,0	5 0	0,8	1,2	34,5	34,9	— 0,4	— 1,1
4	254	3 0	8,0	26,5	4 0	10,5	10,7	35,5	35,3	— 0,2	+ 0,6

Wie man sieht, stimmen die beobachteten und berechneten Werte des Azimuts der Schwingungsbahn auf Bruchteile einer Minute überein. Die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Winkeln der Elliptizität betragen auch bei dem kleinsten Werte $\psi' = 17{,}5'$ nicht mehr als 1,1 %.

§ 21. Bestimmung des Umlaufssinnes. Wird das Koordinatensystem wie in § 3 angenommen und ist der Analysatorteilkreis so beziffert, daß einer positiven Drehung um die positive z-Achse wachsende Teilkreiszahlen entsprechen, so ist die ermittelte Schwingungsbahn nach § 3 rechts- bzw. linkselliptisch polarisiert, je nachdem $p_2 > p_1$ bzw. $p_2 < p_1$ ist; bei einer entgegengesetzten Bezifferung des Teilkreises kehrt sich diese Regel um.

Die Untersuchung wurde zum Teil mit Mitteln ausgeführt, die von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt worden waren; beiden Körperschaften gestatten wir uns hierfür auch an dieser Stelle unseren besten Dank auszusprechen.

Münster, Physikal. Institut der Universität, den 6. Nov. 1928.

Eine spektroskopische Bestätigung der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung.

Von **W. Heitler** und **G. Herzberg** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1928.)

Es werden bandenspektroskopische Tatsachen zusammengestellt und diskutiert, die zeigen, daß gewisse Atome, z. B. das C-Atom, durch Anregung die Fähigkeit erhalten, eine stärkere Bindung einzugehen. Genau diese Tatsache wird von der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren chemischen Bindung gefordert. Zum Beispiel ergibt sich, daß das vierwertige Kohlenstoffatom durch Anregung um etwa 1,6 Volt (^5S-Zustand) aus dem normalen zweiwertigen entsteht.

Die Versuche zur optischen Bestimmung von Dissoziationsspannungen nach Franck, Birge und Sponer* haben in zahlreichen Fällen ergeben, daß ein Molekül vom Grundzustand aus durch adiabatisches Auseinanderführen (Steigerung der Schwingungsquanten) in zwei unangeregte Atome oder Ionen übergeht. Es zeigte sich nun, daß dies nicht allgemein der Fall zu sein braucht. Zum ersten Mal konnte bei N_2^+ gezeigt werden**, daß der Grundzustand des Moleküls bei der Dissoziation zu einem angeregten N^+-Ion und einem normalen Atom führt (vgl. Fig. 1a)***. Dagegen führt ein angeregter Molekülzustand (der Anfangszustand der negativen Stickstoffbanden) zu einem normalen Ion und einem normalen Atom. Das N^+-Ion erhält also durch Anregung die Fähigkeit, eine um so viel festere Bindung mit dem N-Atom einzugehen, daß der Gewinn an Bindungsenergie den Verlust durch die Anregung des N^+-Ions noch weit überwiegt.

Es zeigte sich nun, daß ganz Analoges auch für die ähnlich wie N_2^+ gebauten Moleküle CN, SiN, $(CO)^+$ und BO gilt****. In Fig. 1 und 2 sind für die bekannten Molekülzustände der genannten Verbindungen die Potentialkurven (Wechselwirkungsenergie als Funktion des Kernabstandes) gezeichnet†. In den Figuren sind ferner die Werte der Dissoziationsspannung der verschiedenen Molekülzustände, sowie die Anregungs-

* Siehe H. Sponer, Ergebn. d. exakt. Naturw. **6**, 75, 1927.

** G. Herzberg, Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928.

*** Daß die andere l. c. noch offen gehaltene Möglichkeit, die auch von Mulliken angenommen wird (Phys. Rev. **32**, 761, 1928): ein angeregtes N-Atom und ein normales Ion, sehr unwahrscheinlich ist, wird weiter unten gezeigt werden.

**** Für CO^+ und CN wurde dies schon von G. Herzberg, ZS. f. Phys. **52**, 815, 1929, gezeigt.

† Die Kurven sind rein qualitativ gezeichnet, nur so, daß die eingetragenen Zahlenwerte in richtiger Größe wiedergegeben sind.

spannungen des betreffenden Atoms oder Ions angegeben*; schließlich, soweit sichergestellt, die Termbezeichnung 1. für das Molekül und 2. für die Dissoziationsprodukte.

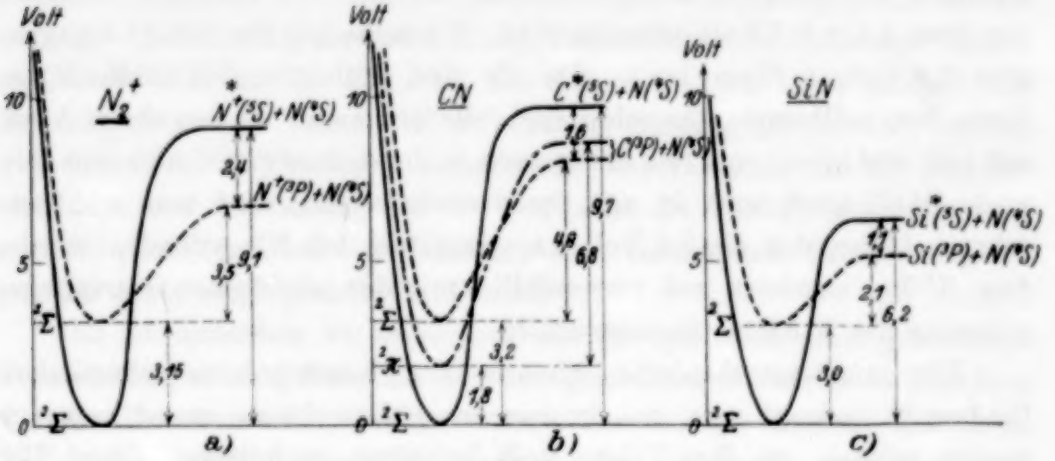


Fig. 1.

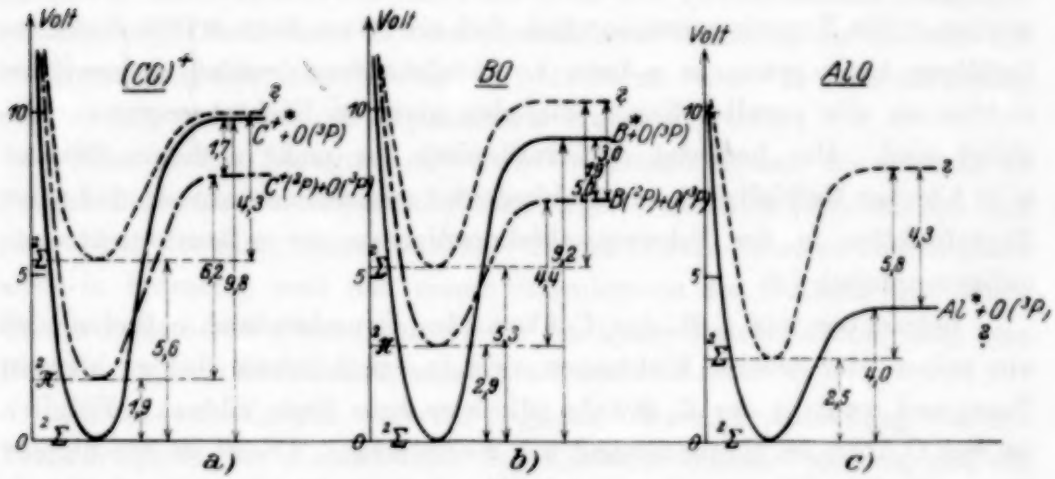


Fig. 2.

* Die Werte für N_2^+, CN und CO^+ wurden den genannten Arbeiten entnommen. Die Werte für BO und SiN wurden durch lineare Extrapolation der Kurven der Kernschwingungsfrequenzen der entsprechenden Banden, die von Mulliken analysiert wurden (Phys. Rev. **25**, 259; **26**, 319, 1925) erhalten, d. h. einfach durch Berechnung von $a^2/4b$ (vgl. R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 408, 1927), mit Ausnahme des Wertes für den Anfangszustand der SiN-Banden, für den Mulliken eine vierkonstantige Formel gibt. Das Zeichnen der ω-Kurve ergab jedoch eine starke Streuung, so daß graphisch geradlinig extrapoliert wurde. Der Vollständigkeit halber sind auch noch die Kurven für das ebenfalls homolog gebaute AlO gezeichnet (Fig. 2c). Hier ist allerdings der $^2\Pi$-Zustand, der, wie bei $(CO)^+$ und BO, zu normalen Atomen führen würde, noch nicht beobachtet. Die Daten für AlO wurden dem Bericht von Mecke (Phys. ZS. **26**, 229, 1925) entnommen. Nachträglich bemerkten wir, daß die Werte für BO schon von Mulliken (Phys. Rev. **32**, 186, 1928) berechnet wurden.

Bei CN (Fig. 1b) ist ersichtlich, daß es sich bei der Dissoziation vom Grundzustand aus (ausgezogene Kurve) nur um ein angeregtes C-Atom und nicht um ein angeregtes N-Atom handeln kann, da die niedrigste Anregungsspannung des N-Atoms 2,4 Volt beträgt*, während nur etwa $1{,}6 \pm 0{,}3$ Volt gefunden sind. Dasselbe gilt für SiN (1,1 gegenüber 2,4 Volt, s. Figur, l. c.). Da die drei Moleküle CN, SiN, N_2^+ in ihrem Bau vollkommen homolog sind (alle drei entstehen aus einem Atom mit vier und einem mit fünf Elektronen in der äußersten Schale) und ihre große Ähnlichkeit auch in den Spektren beweisen, wird man wohl annehmen dürfen, daß die 2,4 Volt-Anregung, die bei N_2^+ gefunden wurde, dem N^+-Ion zugehört und nur zufällig mit der niedrigsten Anregungsspannung des N-Atoms zusammenfällt.

Die quantenmechanische Theorie der homöopolaren chemischen Bindung** verlangt nun, daß in manchen Fällen Atome zuerst angeregt werden müssen, um ihre Valenz voll betätigen zu können. Diese Behauptung konnte bisher experimentell weder bestätigt noch widerlegt werden. Die Theorie zeigte nämlich, daß ein Atom dann n freie Valenzen betätigen kann, wenn es n freie Leuchtelektronen besitzt, deren Spinrichtungen alle parallel liegen, die also nicht zu Elektronenpaaren vereinigt sind. Das bedeutet spektroskopisch, es muß in einem Zustand $n+1$-facher Multiplizität sein und bedeutet quantenmechanisch, daß seine Eigenfunktion in den Schwerpunktskoordinaten der n Leuchtelektronen antisymmetrisch ist.

Betrachten wir z. B. das C-Atom: Im Grundzustand befinden sich von seinen vier äußeren Elektronen zwei in der L-Schale (bilden hier ein Paar) und zwei in der L_2-Schale (die hier kein Paar bilden). Folglich ist das C-Atom im Grundzustand nur zweiwertig. Damit es die übliche Vierwertigkeit erlangt, ist es notwendig, daß ein Elektron der L_1-Schale in die L_2-Schale gehoben wird. Dann erst kann das Atom vier freie Leuchtelektronen mit parallelem Spin, d. h. vier freie Valenzen (Quintettzustand) haben. Ein vierwertiges C-Atom wäre demnach also ein in dieser Weise angeregtes Atom. Das gleiche gilt natürlich von Si und N^+, welch letzteres sich von C nur durch die größere Kernladung unterscheidet.

Es dürfte wohl kaum ein Zweifel sein, daß die Anregung des C-Atoms, welche nach Ausweis der Erfahrung die soviel stärkere Bindung zustande bringt (Fig. 1b), gerade die von der Theorie verlangte Anregung ist.

---

* J. J. Hopfield, Phys. Rev. **27**, 801, 1926.

** Vgl. F. London, ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928 und W. Heitler, ebenda **47**, 835, 1928.

Eine andere Anregungsstufe kommt, wie weiter unten gezeigt wird, nicht in Frage.

Beim adiabatischen Zusammenführen eines C-Atoms im Grundzustand (in Fig. 1b doppelt gezeichnet, s. Anmerkung*) mit einem normalen N-Atom ergeben sich Molekülzustände (gestrichelte und strichpunktierte Kurven in Fig. 1b), die höher als der Grundzustand des Moleküls liegen und eine viel schwächere Bindung ($D = 4{,}9$ bzw. 6,8 gegenüber 9,7 Volt) besitzen, entsprechend der Tatsache, daß der Kohlenstoff hier nur zweiwertig ist**. Daß aber die Festigkeit der Bindung mit der Zahl der bei der Bindung neu verknüpften Elektronenpaare parallel geht, zeigt gerade die Theorie***.

Es ist außerdem zu bemerken, daß die spektroskopisch gefundenen Termstrukturen des Moleküls bei der gemachten Annahme in Einklang mit der Theorie sind****: Aus einem ^5S-Zustand des C-Atoms und einem ^4S-Zustand des N-Atoms (dieses ist der Grundzustand) entsteht an tiefgelegenen Termen nur ein $^2\Sigma$-Term von CN (Grundzustand), dagegen aus einem ^3P-Term des C-Atoms (Grundzustand) und einem ^4S-Term des N-Atoms entstehen ein $^2\Sigma$- und ein $^2\Pi$-Term. Der $^2\Pi$-Term ist bisher nur bei CN gefunden (strichpunktierte Kurve Fig. 1b).

Eine andere Anregung als zum ^5S-Zustand kommt für C nicht in Frage. Die nächsten Triplettzustände liegen wesentlich höher als 1,6 Volt (Anregung der Hauptquantenzahl). Singuletterme kommen aber deshalb nicht in Betracht, weil aus einem Singuletterm des C-Atoms und einem Quartettterm des N-Atoms nur wieder ein Quartettmolekülterm, aber kein Dubletterm, wie beobachtet, entstehen kann.

Es ist von einigen Autoren† gegen die obige Auffassung von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs der Einwand erhoben worden, daß die Anregungsspannung des C-Atoms zum ersten Quintettzustand viel zu hoch

---

* Die geringe Energiedifferenz der Dissoziationsprodukte des $^2\Pi$- und des oberen $^2\Sigma$-Terms (Höhenunterschied des horizontalen Teiles der Potentialkurven) dürfte wohl auf die Ungenauigkeit der Extrapolation beim Anfangszustand der roten CN-Banden zurückzuführen sein.

** Von diesen angeregten Zuständen geht das Molekül natürlich sofort unter Emission der roten bzw. violetten CN-Banden in den Normalzustand mit dem vierwertigen Kohlenstoff über.

*** W. Heitler, l. c. Formel (33).

**** Vgl. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 1928; F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928 und E. Wigner und E. E. Witmer, ebenda **51**, 859, 1928.

† Zum Beispiel von F. Hund, l. c. Daher weicht unser Zuordnungsschema von dem Hundschen ebenso wie von dem Mullikenschen beträchtlich ab. Dies dürfte jedoch daran liegen, daß beiden Autoren die obigen experimentellen Ergebnisse noch nicht bekannt waren.

sei, um in Frage zu kommen. Dieser Einwand ist wohl nicht berechtigt. Zwar ist die fragliche Anregungsspannung des C-Atoms nicht bekannt, wohl aber die analoge Anregungsspannung, die notwendig ist, um bei C^{++} ein Elektron der L_1-Schale in die L_2-Schale zu heben. Sie ist etwa 5 Volt*. Es ist klar, daß die entsprechende Anregungsspannung beim neutralen C-Atom beträchtlich kleiner ist in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Ergebnissen (s. oben). Aus diesen geht ferner hervor (Fig. 1a und c), daß die analoge Anregungsspannung bei N^+ größer, bei Si kleiner ist als bei C, wie es ebenfalls der theoretischen Erwartung entspricht.

Ein ganz analoges Verhalten wie bei den Atomen mit vier Außenelektronen (C, N^+, Si) ist natürlich auch bei den Atomen mit drei Außenelektronen (C^+, B, Al) zu erwarten. Die spektroskopische Erfahrung bestätigt dies aufs beste (s. Fig. 2a und b**). Sie zeigt, daß auch hier zur Überführung des Atoms vom einwertigen (Dublett-) in den dreiwertigen (Quartett-) Zustand eine Anregung notwendig ist. Die Größe dieser Anregung ist, wie zu erwarten, von derselben Größenordnung wie bei N^+, C und Si. Die Zuordnung ist hier natürlich wegen der anderen Struktur der Atome eine andere, aber selbstverständlich bei $(CO)^+$, BO und AlO die gleiche***.

Zu bemerken ist noch, daß sowohl bei N^+, C, Si wie auch bei C^+, B, Al jeweils eine der vier bzw. drei Valenzen oder, wenn es sich um die zwei- bzw. einwertigen Atome handelt, eine der Valenzen des Partners nicht abgesättigt ist, entsprechend der Tatsache, daß es sich bei allen betrachteten Molekülen um Dubletterme handelt.

Aus dem Gesagten folgt schließlich noch, daß die ursprünglich von Franck, Birge und Sponer gemachte Annahme über die Dissoziation vom Grundzustand und von den angeregten Zuständen aus (s. oben) nur dann richtig ist, wenn die Wertigkeit der Bindung im Grundzustand des Moleküls nicht größer ist als die Wertigkeit der freien Atome im unangeregten Zustand.

Für mancherlei Diskussionen über diese und ähnliche Fragen möchten wir Herrn Professor Franck von Herzen danken.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, 5. Dezember 1928.

---

* W. Grotrian, Graphische Darstellung von Spektren, Berlin 1928.

** Vgl. Anmerkung *, S. 53.

*** Wie bei BO und AlO dürfte auch bei $(CO)^+$ der obere $^2\Sigma$-Zustand zu Dissoziationsprodukten wesentlich höherer Energie führen als der untere $^2\Sigma$-Zustand, denn die entsprechende ω-Kurve zeigt positive Krümmung (s. G. Herzberg, ZS. f. Phys. 52, 815, 1929), so daß die Extrapolation wahrscheinlich einen zu niedrigen Wert für D ergeben hat.

Bemerkungen zur Frage der Verbreiterung von Spektrallinien.

Von **B. Trumpy**, zurzeit in Göttingen.

(Eingegangen am 20. Dezember 1928.)

Eine frühere Arbeit wird korrigiert und eine Zusammenwirkung zwischen Stoß und Strahlung als neue Ursache der Verbreiterung der Spektrallinien vorgeschlagen.

Die Frage der Verbreiterung der Spektrallinien ist eine recht komplizierte. Es haben sich in den letzten Jahren viele Forscher mit diesem Problem beschäftigt, und es hat sich ergeben, daß man wenigstens mit den folgenden Ursachen der Verbreiterung rechnen muß:

1. Dopplereffektverbreiterung,
2. Intermolekulare elektrische Verbreiterung,
3. Verbreiterung durch Strahlungsdämpfung,
4. Stoßverbreiterung,
5. Kopplungsverbreiterung.

Es kommt in der Praxis immer zu einer mehr oder weniger komplizierten Zusammenwirkung von zwei oder mehreren dieser Effekte, und auf diesen Umstand sind wohl die vielen Diskrepanzen, die die Literatur aufweisen kann, zurückzuführen. Um einen bestimmten von den Effekten 1 bis 5 quantitativ zu untersuchen, ist es nötig, mit solchen Versuchsbedingungen zu arbeiten, daß die anderen Ursachen der Linienverbreiterung möglichst weit vernachlässigt werden können.

Die Arbeiten der letzten Jahre haben sich wesentlich mit den zwei letzten Effekten, der Stoßverbreiterung und der Kopplung beschäftigt. Jedoch sind die Untersuchungen hier mit großen Schwierigkeiten verbunden und zeigen auch scheinbar erhebliche Diskrepanzen. Die Schwierigkeiten liegen darin, daß es ziemlich schwer ist, die zwei Effekte ganz voneinander zu trennen. Es gibt immer ein geringes Zusammenwirken der zwei Ursachen 4 und 5, das die Resultate beeinflussen kann. Die Versuche über die Stoßverbreiterung sind immer mit der alten Lorentzschen Theorie verglichen worden, und es hat sich ergeben, daß die durch die Halbwertsbreite der Linien bestimmte Stoßzahl die gaskinetisch zu erwartende Stoßzahl weit überwiegt*. Wir** haben

---

* C. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.

** W. Trumpy, ZS. f. Phys. **40**, 594, 1926.

darauf aufmerksam gemacht, daß bei hohen Temperaturen die Kopplungsbreite die Stoßbreite vergrößern kann und daß die Messungen von Füchtbauer und Hofmann aus diesem Grunde eine zu hohe Stoßzahl geben müssen. Durch Versuche über Verbreiterung der Quecksilberlinie 2537 bei hohen Fremdgasdrucken haben wir eine wachsende Breite der Linien bei konstant gehaltenem Fremdgasdruck und wachsender Dichte des absorbierenden Gases nachgewiesen, und haben versucht, die reinen Stoßeffekte durch Extrapolation auf die Dampfdichte Null zu berechnen. Es hat sich dabei eine kleinere Stoßzahl als die Füchtbauersche ergeben, und zwar war diese Stoßzahl für CO_2 ungefähr gleich der gaskinetischen. Jedoch müssen wir darauf aufmerksam machen, daß diese Zahl einer Korrektur bedarf. Durch eine Korrektur der Berechnung der Stoßzahlen im Quecksilberdampf, die Schütz* mitgeteilt hat, sind wir darauf aufmerksam geworden, daß unsere Stoßzahl ähnlich korrigiert werden muß. Anstatt des früheren Stoßzahlverhältnisses in CO_2 $Z = 1{,}1$ ergibt sich $Z = 6{,}98$. Für das Stoßzahlverhältnis in N_2 bekommen wir den Wert $Z =$ ungefähr 5.

Auf Grund der Quecksilberversuche von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker** hat Schütz, nach der Korrektion, für CO_2 das Stoßverhältnis 10,7, für N_2 das Stoßverhältnis 5,58 gefunden. Die noch vorhandene Diskrepanz beruht auf unserer Extrapolation auf die Dichte Null.

Diese Tatsachen, in Verbindung mit der stark hervortretenden Unsymmetrie der Linien bei hohen Fremdgasdrucken, die durch die Lorentzsche Theorie keine Erklärung finden können, machen es wünschenswert, von neuen Gesichtspunkten aus eine neue Theorie für diese Art der Verbreiterung zu bilden.

Wir werden einen neuen Weg nur kurz andeuten.

In zwei Aufsätzen „Über ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung" hat Oldenberg*** aus einem kontinuierlichen Fluoreszenzspektrum des Quecksilbers mit Heliumzusatz geschlossen, daß Strahlung und kinetische Relativenergie in einem Elementarvorgang bei der Anregung eines Atoms zusammen wirken können. Es scheint gerechtfertigt, in einem solchen Effekt auch eine Ursache der Verbreiterung der Spektrallinien durch Fremdgasdrucke zu sehen, wobei auch die unsymmetrische Intensitäts-

---

* W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 65, 1927.

** C. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinckelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204. 1923.

*** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928; **51**, 605, 1928.

verteilung der Linien bei hohen Drucken erklärt werden kann. Schematisch kann man es so darstellen: Wenn ein Atom durch ein $h\nu$ angeregt wird, so kann ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung derart eintreffen, daß:

$$1.\quad h\nu \rightarrow kE + h\nu_0,$$
$$2.\quad h\nu + kE \rightarrow h\nu_0,$$

wo kE die kinetische Energie, $h\nu_0$ die Anregungsenergie ist. Man bekommt also eine gewisse Intensitätsverteilung um die unverbreiterte Linie ν_0, und zwar ist diese Verteilung, nach Oldenberg, unsymmetrisch.

Die Kopplungsverbreiterung ist theoretisch von J. Holtsmark* und L. Mensing** untersucht worden und von Schütz*** und Verfasser**** experimentell nachgewiesen. Jedoch scheint zwischen den Theorien und den Experimenten, ferner den Experimenten selbst keine gute Übereinstimmung zu bestehen. Die Kopplungsverbreiterung ist immer durch eine Stoßverbreiterung beeinflußt, und man muß, um die Kopplungsbreite möglichst rein zu bekommen, bei sehr kleinen Totaldrucken arbeiten. Dies ist aber sehr schwierig, denn die zu messende Breite ist in solchen Fällen sehr klein. Schütz hat die Kopplungsbreite bei niedrigem Drucke gemessen, jedoch ist seine Meßmethode recht indirekt und stützt sich auf spezielle Annahmen. Die gefundene Abhängigkeit des Righi-Effekts von Dampfdruck und Fremdgasdruck dient zur Berechnung der Linienbreite, nachdem eine Theorie dieses Effekts im Anschluß an einen von Voigt gegebenen Ansatz entwickelt ist. Er bekommt sehr kleine Halbwertsbreiten, die überhaupt nicht mit der Holtsmarkschen Kopplungstheorie in Übereinstimmung gebracht werden können.

Wir haben bei hohen Fremdgasdrucken die Kopplungsbreite der Quecksilberlinie 2537 in Absorption direkt durch Photometrie der Spektrallinien gemessen. Bei diesen Versuchen ist die gemessene Linienbreite durch das Zusammenwirken der Stoßverbreiterung und der Kopplung gegeben, und nur durch die nicht ganz einwandfreie Annahme, daß diese Effekte sich direkt summieren, können wir die beiden Effekte für sich berechnen, indem wir die Stoßverbreiterung durch Extrapolation auf die Dampfdichte Null bestimmen. E. Vogt† hat neulich auf die recht

* J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925.
** L. Mensing, ZS. f. Phys. **34**, 611, 1925.
*** W. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 259, 1925; **45**, 30, 1927.
**** B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925.
† E. Vogt, ZS. f. Phys. **50**, 395, 1928.

große Diskrepanz zwischen den von Schütz und uns bestimmten Kopplungsbreiten hingewiesen und hat zur selben Zeit diese Nichtübereinstimmung durch die störende Einwirkung des Fremdgasdruckes in unseren Versuchen erklärt. Wir möchten gern betonen, daß wir früher dieselbe Annahme gemacht haben*, indem wir hervorgehoben haben, daß eine durch Stoßwirkungen beeinflußte Kopplung nicht als einfache Differenz zwischen der totalen Linienbreite und der Lorentz-Breite berechnet werden darf.

Göttingen, Phys. Inst. der Universität, Dezember 1928.

---

* B. Trumpy, Det. Kgl. Norske Vid. Sel. Skrifter 1. 1927.

Bemerkung zur quantenmechanischen Deutung der Radioaktivität.

Von **J. Kudar** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Dezember 1928.)

Es wird darauf hingewiesen, daß die Gamowsche Ableitung der radioaktiven Zerfallskonstante eigentlich durch eine mathematisch unrichtige Anwendung des wellenmechanischen Erhaltungssatzes möglich war. Dieser Kunstgriff von Gamow erscheint vom Standpunkt einer exakten Problemstellung aus als eine Näherung für die Berechnung der Zerfallskonstante im Falle vorgegebener Energie. Die quantenmechanische Erklärung des radioaktiven Zerfalls verlangt aber die Diskussion einer nicht-selbstadjungierten Wellengleichung.

Kürzlich hat G. Gamow* gezeigt, wie die Schrödingersche Welle eine Potentialschwelle überschreiten kann, wenn die Energie kleiner ist als die Schwelle. So ein Fall liegt offenbar bei dem radioaktiven α-Zerfall vor, indem auf das α-Teilchen in der Nähe des Kernes eine Anziehungskraft wirkt, welche die Coulombsche Abstoßung übertrifft.

Gamows Verfahren ist im wesentlichen das folgende:

Betrachten wir zuerst das eindimensionale Problem. Wir haben also die Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0,$$

wobei für ein gewisses Gebiet $U > E$ ist, im Falle einer weglaufenden Welle zu lösen. Der ganze Vorgang soll auf der positiven Seite der x-Achse vor sich gehen. Die Lösung rechts von der Potentialschwelle stellt eine weglaufende Sinuswelle dar, links von der Schwelle finden wir aber einen fast stehenden Schwingungsvorgang. Spiegeln wir nun das Ganze um $x = 0$ auf die negative Seite der x-Achse**, so haben wir im Nullpunkt zwei Randbedingungen zu erfüllen. Es soll nämlich gelten:

$$\psi_- = \psi_+; \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_- = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_+.$$

Gamow meint nun, zur Erfüllung der beiden Randbedingungen haben wir zwei Konstanten nötig. Die eine Konstante sollte nach Gamow die Phase der nach links und rechts weglaufenden Wellen sein; um eine

---

* ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; sowie eine Arbeit von Gamow und Houtermans (ebenda, im Erscheinen). Herr Houtermans gestattete mir, diese Arbeit während der Drucklegung zu lesen; auch für eingehende gemeinsame Diskussionen bin ich den Herren Houtermans und Atkinson zu herzlichem Danke verpflichtet.

** G. Gamow, l. c. S. 208, Fig. 3.

zweite Konstante zu bekommen, führt er bei diesem Anlaß die Zerfallskonstante ein. — Das scheint aber nicht klar zu sein. Die Phasenkonstante der weglaufenden Welle ist sicher frei zu wählen und hat mit der Randbedingung im Nullpunkt nichts zu tun. Andererseits ist die erste Randbedingung ($\psi_- = \psi_+$) durch die Symmetrie um $x = 0$ schon a priori erfüllt (wir haben ja den ganzen Vorgang rechts von $x = 0$ einfach nach links gespiegelt). Es ist also nur die zweite Randbedingung zu erledigen.

Um zuerst die wellenmechanische Bedeutung der Zerfallskonstante klarzulegen, betrachten wir jetzt den dreidimensionalen Fall, der in den Arbeiten von Gamow und Houtermans untersucht worden ist. Gamow sucht für die Schrödingergleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \tag{1}$$

eine Lösung, die im Unendlichen durch

$$\psi_\infty = \frac{1}{r} e^{-ikr} \tag{2}$$

asymptotisch dargestellt ist. (2) ist eine nach außen laufende kugelsymmetrische Welle. Nun behauptet Gamow, daß die Lösung von (1) den Erhaltungssatz der Wellenmechanik nicht befriedigt. Für die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{h}{4\pi i m}\left(\Delta - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U\right)\psi \tag{3}$$

lautet der Erhaltungssatz:

$$\frac{4\pi i m}{h} \cdot \frac{\partial}{\partial t}(\psi\bar{\psi}) = \operatorname{div}(\bar{\psi}\operatorname{grad}\psi - \psi\operatorname{grad}\bar{\psi}). \tag{4}$$

Wenn wir dies in Integralform nehmen, ergibt sich bekanntlich auf der rechten Seite ein Oberflächenintegral der Stromdichte, aber die Oberfläche darf die Quelle des Stromes nicht einschließen. Bei (1) muß das Oberflächenintegral verschwinden, aber nur dann, wenn der Nullpunkt ausgeschlossen wird. Gamow sagt, da der Strom durch eine große Kugel nach (2) nicht verschwindet, daß die Wellenfunktion mit dem Faktor $e^{-\frac{\lambda}{2}t}$ multipliziert werden soll, um dem Erhaltungssatz zu genügen. Es ist aber gerade umgekehrt: Gamow muß den Erhaltungssatz widersinnig anwenden, um damit zur Einführung der Zerfallskonstante Anlaß zu finden.

Trotzdem können wir für dieses Verfahren eine gewisse Berechtigung finden. Setzen wir in (3)

$$\psi = e^{\left(-\frac{\lambda}{2} + \frac{2\pi i E}{h}\right)t} \chi(x, y z),$$

so ergibt sich für χ eine Gleichung [s. unten Gleichung (6)], die nicht selbstadjungiert ist und die für die Radioaktivität gelten soll. Der Erhaltungssatz ist dann:

$$\lambda \int \psi \tilde{\psi} d\Omega = \int \mathfrak{s}_n df, \tag{5}$$

wobei $\mathfrak{s} = \frac{h}{4\pi i m}(\tilde{\psi} \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \tilde{\psi})$.

In Hinsicht auf die strenge Problemstellung könnte das Gamowsche Verfahren folgendermaßen interpretiert werden. Es handelt sich um die Berechnung von λ in Abhängigkeit von E mit Hilfe der Formel (5). Aus der Wellengleichung (1), die λ nicht enthält, können wir für das Raumintegral in (5) eine Näherung finden. Das Oberflächenintegral $\int \mathfrak{s}_n df$ in (5) können wir mit Hilfe der Annahme berechnen, daß der Strom durch eine große Kugelfläche bei (1) mit dem richtigen Oberflächenintegral in (5) übereinstimmt. Diese Annahme scheint insofern berechtigt zu sein, als die physikalische Interpretation des Problems, das wir bei (1) betrachteten, ziemlich paradox ist. Dort hatten wir ja eine weglaufende Kugelwelle, aber keinen zeitlichen Abfall der Amplitude. Das bedeutet aber: Zerfall ohne Abklingung. Dies Paradoxon wird eben durch die erwähnte nicht-selbstadjungierte Wellengleichung aufgehoben. Für beide Gleichungen ist die Randbedingung durch (2) festgelegt. Für (6) ist aber α nicht mehr reell, der (positiv) imaginäre Teil ist durch λ bestimmt. Bei (1) verschwindet die Divergenz der Stromdichte überall, und infolgedessen ist der Nullpunkt eine singuläre Quelle des Stromes. Dagegen findet man für die nicht-selbstadjungierte Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{ih}{4\pi}\lambda - U\right)\psi = 0, \tag{6}$$

daß die Divergenz der Stromdichte überall von Null verschieden ist, und zwar gleich

$$\lambda \psi \psi.$$

Das Raumintegral von $\lambda \psi \psi$ verwandelt sich in das Flächenintegral des Stromes [bei (6)] über eine große Kugel, dies Flächenintegral ist aber infolge der fast übereinstimmenden Randbedingung (2) gleich dem Strom durch dieselbe Kugel bei (1)*.

* Die Gleichsetzung ist eigentlich nur für nicht sehr große Werte von r gestattet. Die Integrale in (5) sind nämlich divergent für $r \to \infty$, da, wie gesagt,

Diese „als ob"-Berechtigung für das Gamowsche Verfahren ist aber praktisch fast unbrauchbar. Vor allem hat die Wellengleichung (1) bei der Randbedingung (2) keine Lösung mit reellem E, welche für $r = 0$ regulär ist. Es ist aber in der Wellenmechanik condictio sine qua non, daß die Wellenfunktion im endlichen Gebiet nicht unendlich werden darf.

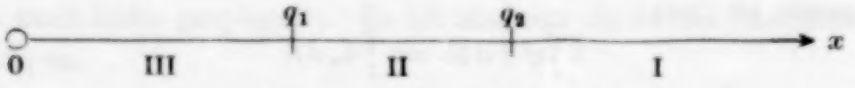


Fig. 1.

Betrachten wir nun wieder das eindimensionale Problem mit konstanter Potentialschwelle. Auf der positiven x-Achse sei in den Intervallen I und III das Potential Null. Im Intervall II sei $U = \text{const} > E$.

Im Gebiet I haben wir eine weglaufende Welle:

$$\psi = e^{i(\nu t - \alpha x)},$$

wo $\nu = \frac{E}{h}$. Den zeitabhängigen Faktor, der in allen drei Gebieten derselbe ist, können wir weglassen. Für I ist die Wellengleichung:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k E \psi = 0 \qquad \left(k = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\right), \tag{7}$$

die Lösung ist $\psi_I = e^{-i\alpha x}$, wo $\alpha^2 = kE$. Für II gilt:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k(E - U)\psi = 0 \qquad (U > E),$$

die Lösung:

$$\psi_{II} = A e^{\beta x} + B e^{-\beta x}, \quad \text{wobei} \quad \beta^2 = k(U - E).$$

Die Zahlenwerte A und B sind durch die Randbedingungen für q_2 (siehe Fig. 1) bestimmt. Im Gebiet III gilt wieder (7), die Lösung wird

$$\psi_{III} = C e^{i\alpha x} + D e^{-i\alpha x} \qquad (\alpha = \sqrt{kE}). \tag{8}$$

C und D ergeben sich aus den Randbedingungen für q_1.

Nehmen wir in (8) den zeitabhängigen Faktor $e^{i\nu t}$ wieder auf, so haben wir die Überlagerung zweier entgegengesetzt laufender Wellen. Für $C = D$ entartet dieser Vorgang in eine stehende Schwingung. Sonst ist aber die Differenz $C - D$ charakteristisch für den nicht-stehenden Anteil der Schwingung.

α in (2) im Falle der Wellengleichung (6) einen positiv imaginären Teil hat. Dies verursacht die exponentielle Zunahme der Amplitude für große Werte von r.

Spiegeln wir nun (8) auf die negative x-Achse, d. h. schreiben wir $-x$ an Stelle von x, so haben wir, um den rechten und linken Wellenzug im Nullpunkt einander anzukleben, die Bedingungen zu erfüllen:

$$\psi_{\mathrm{III}}(x)\big|_0 = \psi_{\mathrm{III}}(-x)\big|_0,$$
$$\frac{\partial}{\partial x}\psi_{\mathrm{III}}(x)\Big|_0 = \frac{\partial}{\partial x}\psi_{\mathrm{III}}(-x)\Big|_0.$$

Die erste Bedingung ist schon erfüllt, die zweite aber fordert

$$\frac{\partial}{\partial x}\psi_{\mathrm{III}}(x)\Big|_0 = 0,$$

d. h. in (8) muß $C = D$ sein. Dies können wir nur erreichen, wenn E nur solche Werte annimmt, welche eben aus der Gleichung $C = D$ berechnet werden sollen. So ist (8) eine streng stehende Welle.

Es ist leicht zu zeigen, daß die Bedingung $C = D$ mit den Randbedingungen für q_1 und q_3 nicht verträglich ist, wenn α (und damit E) reell sein soll. Der Ausdruck $\tilde{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi\frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial x}$, der dem Strom proportional ist, hat im Gebiet I (und auch in II infolge der Randbedingung für q_2) den Wert $2i\alpha$; die Bedingung $C = D$ bedeutet aber, daß der Strom in III verschwindet, wenn E reell ist. D. h. in diesem Falle kann die erste Ableitung von ψ nicht stetig gemacht werden. Die Gleichung $C = D$ hat nur komplexe Wurzeln, die eben als die Eigenwerte des Problems zu betrachten sind. Auch in der erwähnten Arbeit von Gamow und Houtermans wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die beobachteten Energiewerte der α-Teilchen irgendwie als Eigenwerte herauskommen sollen.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen habe ich in einer anderen Mitteilung die hier vorgeschlagene Formulierung des Problems für den Fall untersucht, bei dem die Potentialkurve des α-Teilchens durch eine unstetige kugelsymmetrische „Schwelle" ersetzt wurde. Es wäre aber wünschenswert in der Schematisierung des Potentialablaufes nicht so weit zu gehen. Die äußere Seite der Schwelle ist nämlich durch das Coulombsche Abstoßungspotential gegeben, nur die innere Seite (die vermutliche starke Anziehung in der Nähe des Atomkernes) ist unbekannt. Dem wirklichen Kern entspricht also das folgende Problem: bis zu einem kleinen Grenzradius ϱ gilt die Wellengleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \frac{2Ze^2}{r}\right)\psi = 0 \quad (\text{für } r > \varrho),$$

wo Ze die auf das α-Teilchen $(2e)$ wirkende Kernladung ist; für $r < \varrho$ müssen wir aber (da die dort wirkende Anziehungskraft nicht bekannt ist) wieder schematisieren:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \quad \text{(für } r < \varrho\text{)},$$

wo U eine vorläufig unbestimmte Konstante ist. Die Regularität der Lösung für $r < \varrho$, und die Randbedingung für $r = \varrho$ bestimmen dann die komplexen Eigenwerte in Abhängigkeit von ϱ, U, Z. Der Vergleich mit der Erfahrung wird aber über die Zahlenwerte von ϱ und U Aufschluß geben können. U hat keine unmittelbare physikalische Bedeutung (das ist nur ein Charakteristikum für das nicht-Coulombsche Feld), ϱ ist aber der Grenzradius für die Gültigkeit des Coulomb-Gesetzes.

Bisher handelte es sich immer um den α-Zerfall. Bei dem Versuch, die unstabile Bindung des β-Teilchens im radioaktiven Kern analog zu deuten, hat man von vornherein die prinzipielle Schwierigkeit, daß das β-Teilchen auch außen einer (Coulombschen) Anziehungskraft unterworfen ist. Man hat also — nach klassischen Begriffen — keinen Anlaß, um eine „Schwelle" anzunehmen. In der Wellenmechanik scheint es aber möglich zu sein, daß auch das β-Teilchen beim Verlassen des Kernes im allgemeinen eine Potentialschwelle zu überwinden hat. Die Wellengleichung des Elektrons ist nämlich (nach Abspaltung der Laplaceschen Kugelfunktionen):

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \left[\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{n(n+1)}{r^2}\right]\psi = 0.$$

Wenn die nicht-Coulombsche Anziehung auf das β-Teilchen nur in genügend kleinen Kernabständen zu wirken anfängt, so wird es dem Glied $\frac{n(n+1)}{r^2}$ ermöglicht, in einem gewissen Intervall die Herrschaft einer Abstoßungskraft vorzuspiegeln.

Über einen scheinbaren Mie-Effekt und seine mögliche Rolle in der Atmosphärenoptik.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1928.)

Diese Mitteilung betrachtet die Interferenz des Lichtes, welches von verschiedenen Zentren zerstreut wird. Dabei wird gezeigt, daß unter gewissen Bedingungen der größte Teil des Lichtes nur wenig von der Primärrichtung abgelenkt wird. Die theoretischen Überlegungen werden durch Vergleich mit der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre und anderen Beobachtungsergebnissen bestätigt.

Die Beobachtungsergebnisse über die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre* zeigen, daß die Intensität des zerstreuten Lichtes bei der Verkleinerung des Winkels zwischen dem einfallenden und emittierten Strahle sehr bedeutend wächst. Eine solche Erscheinung kann eintreten bei der Lichtzerstreuung durch größere Teilchen und ist dann als Mie-Effekt** bekannt. Es ist auch eine größere Zahl von Theorien vorgeschlagen worden, um diese Erscheinung auf die Wirkung von Staubteilchen, Wassertropfen, Eiskristallen usw. zurückzuführen***. Andererseits muß aber betont werden, daß eine so bedeutende Rolle, welche größeren Teilchen bei der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre zugeschrieben wird, mit den Polarisationsmessungen nicht in Einklang gebracht werden kann. Es ist, wie bekannt, nur dann möglich, die Polarisation des Himmelslichtes befriedigend zu erklären, wenn angenommen wird, daß der größte Teil des Lichtes durch kleine Teilchen bzw. Luftmoleküle zerstreut wird. Dabei würde man aber keinen Mie-Effekt erhalten, insofern man die Lichtzerstreuung der Atmosphäre auf die Zerstreuung der einzelnen Zentren zurückführt. Außerdem muß noch bemerkt werden, daß auch größere Teilchen keinen so starken Mie-Effekt verursachen könnten, wie es in Wirklichkeit beobachtet wird.

Alles Gesagte zeigt, daß die üblichen Erklärungsweisen hier unzutreffend sein müssen. Der einfachste mögliche Weg, alle diese Schwierigkeiten zu beseitigen, besteht in der Berücksichtigung der Interferenz des Lichtes, welches von verschiedenen Zentren emittiert wird.

Betrachten wir diesen Fall in ganz allgemeiner Form. AB (Fig. 1) sei die Beobachtungs- und CD die Einfallsrichtung des Lichtes. Es

---

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **34**, 49, 1925.

** G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 428, 1908.

*** Vgl. H. Blumer, ZS. f. Phys. **38**, 920, 1926.

kann in einfacher Weise gezeigt werden, daß die Weglängendifferenz zweier Strahlen, die von zwei Zentren gestreut sind, gleich

$$x = a(1 - \cos\Theta) \tag{1}$$

sein muß. Dabei bedeutet a die Entfernung zwischen den Zentren, Θ den Winkel der Ablenkung, und es wird angenommen, daß die einfallenden Strahlen parallel sind.

Da aber im lichtzerstreuenden Medium im allgemeinen Dichteschwankungen vorhanden sein müssen, so werden schon die einfallenden Strahlen eine Weglängendifferenz ξ haben. Ist diese Differenz gleich

$$\xi = a(1 - \cos\Theta),$$

so kann x gleich Null werden, da in diesem Falle

$$x = \xi - a(1 - \cos\Theta)$$

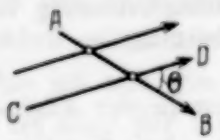


Fig. 1.

ist. Somit wird von den zwei Zentren bei dieser Bedingung in der Beobachtungsrichtung eine kohärente Welle ausgestrahlt. Nimmt man an, daß die Intensität des Lichtes J_Θ proportional der Wahrscheinlichkeit W, daß $x = 0$ wird, ist, so erhält man, indem man die Extinktion in Betracht zieht und alle Zentren gleich beleuchtet annimmt,

$$dJ_\Theta = KWe^{-La}da, \tag{2}$$

wo L den Extinktionskoeffizienten und K eine Konstante bedeuten.

Der Wert von W kann am einfachsten durch eine solche Formel ausgedrückt werden:

$$W = P \cdot e^{-x^2}, \tag{3}$$

oder

$$W = P \cdot e^{-a^2(1-\cos\Theta)^2}, \tag{4}$$

wo P einen Proportionalitätsfaktor bedeutet.

Aus den Formeln (2) und (4) bekommt man dann

$$J_\Theta = KP\int_0^a e^{-a^2(1-\cos\Theta)^2 - La}da.$$

Ist L genügend groß, so erhält man

$$J_\Theta = \frac{KP}{L}(1 - e^{-La}),$$

also die Formel für die Intensität des von einer leuchtenden Schicht ausgesandten Lichtes *. Ist aber L klein, Θ nicht sehr klein und a groß, so bekommt man

$$J_\Theta = \frac{KP}{1 - \cos\Theta}\int_0^\infty e^{-\eta^2}d\eta,$$

wo $\eta = a(1 - \cos\Theta)$ ist.

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **34**, 496, 1925; **38**, 848, 1926; **45**, 140, 1927.

Nach der Integration ist danach

$$J_\Theta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{KP}{1 - \cos\Theta}. \tag{5}$$

Nimmt man nach Rayleigh an*, daß

$$K = K_{90}(1 - \cos^2\Theta),$$

wo K_{90} der Wert von K für $\Theta = 90^0$ ist, so erhält man schließlich

$$J_\Theta = J_{90}\frac{1 + \cos^2\Theta}{1 - \cos\Theta}; \tag{6}$$

wobei

$$J_{90} = \frac{\sqrt{\pi}\, K_{90} P}{2}$$

ist. Die Überlegungen, welche zur Formel (6) geführt haben, dürfen nur als eine Annäherung betrachtet werden. Doch könnten weitere Rechnungen das Resultat in der Regel wenig verbessern, denn es müßten dabei unbekannte Konstanten in die Formel eingeführt werden, und man würde einen sehr komplizierten Ausdruck erhalten. Für die Ziele dieser

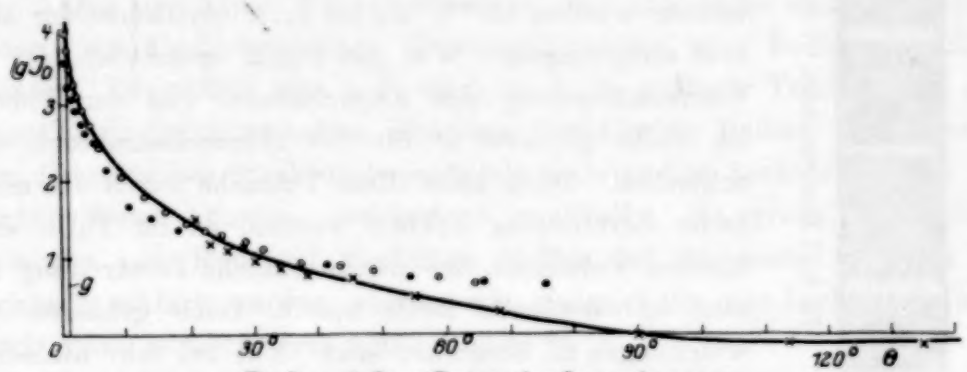


Fig. 2. g äußere Grenze der Sonnenkorona

Arbeit würden solche Formeln kaum von Bedeutung sein, da auch die Formel (6) in befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment gebracht werden kann, ohne empirische Konstanten einführen zu müssen.

Tabelle 1.

Θ	180°	170°	160°	150°	140°	130°	120°	110°	100°	90°	80°
J_Θ	1,00	0,99	0,97	0,94	0,90	0,86	0,83	0,83	0,88	1,00	1,25
Θ	70°	60°	50°	40°	30°	20°	10°	5°	2,5°	1°	
J_Θ	1,70	2,50	3,95	6,80	13,1	31,4	131	526	2100	12500	

* Rayleigh, Phil. Mag. (4) **112**, 374, 450, 1871; (5) **12**, 81, 1881, (5) **47**, 375, 1899.

In der Tabelle 1 sind die theoretischen Werte von J_Θ zusammengestellt, die nach der Formel (6) berechnet wurden. Diese Werte sind für den Fall berechnet, daß $J_{90} = 1$ ist. Die Formel (6) kann am besten durch die Vergleichung mit der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre geprüft werden, denn in diesem Falle ist a groß und L relativ klein.

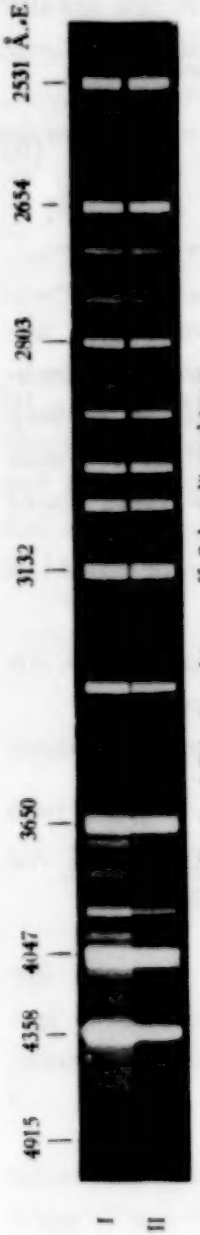


Fig. 3. I Primärspektrum. II Sekundärspektrum

Die theoretischen Zahlen sind in Fig. 2 mit den Beobachtungsergebnissen für die Atmosphärenstrahlung zusammengestellt. Alle beobachteten Werte von J_Θ sind dabei so umgerechnet worden, daß $J_{\Theta = 90^0} = 1$ ist. In Fällen, wenn $J_{\Theta = 90^0}$ nicht bekannt war, wurde ein solcher Proportionalitätsfaktor gewählt, daß die Experimentalpunkte der theoretischen Kurve sich am besten anschmiegten. In Fig. 2 entsprechen die weißen Kreise den roten und die schwarzen Kreise den blauen Strahlen*. Die Kreuze entsprechen dagegen der Lichtzerstreuung in einem kleinen Volumen, welche im Laboratorium gemessen worden ist**. J_Θ ist im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, ist die Übereinstimmung des Experimentes und der Theorie im Falle größerer Θ für die Himmelsstrahlung eine schlechte. Doch kann diese Tatsache durch die mehrfache Zerstreuung erklärt werden, da im Falle eines kleinen Volumens, wo die mehrfache Zerstreuung nur eine unbedeutende Rolle spielt, keine größeren Abweichungen zu bemerken sind. Nur bei sehr kleinen Θ sind die beobachteten Werte von J_Θ immer kleiner als es die Theorie fordert, doch muß gerade bei kleinen Θ die Formel (6) nicht zutreffen. Es ist dabei auch theoretisch eine Verkleinerung zu erwarten, die für Blau beträchtlicher ist als für Rot, weil L für Blau größer ist.

Aus allem Gesagten ist ersichtlich, daß die lichtzerstreuenden Zentren in der Atmosphäre hauptsächlich kleiner als die Wellenlängen des Lichtes sind und in gewissem Maße dem Rayleighschen Gesetze folgen. Damit ist aber durchaus nicht gemeint, daß hier die Hauptrolle die Molekularlichtzerstreuung spielt. Zur Klärung einer solchen Frage wurde von mir das

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **34**, 49, 1925.
** Derselbe, ebenda **35**, 464, 1926.

Spektrum des von der Laboratoriumsluft zerstreuten Lichtes mit Hilfe eines Quarzspektrographen photographiert. Als Lichtquelle diente dabei eine Quarzquecksilberlampe. Es wurde das Gebiet von 5200 Å.-E. bis 2500 Å.-E. untersucht. Das Licht der Quecksilberlampe wurde mit Hilfe von Metallspiegeln in einem kleinen Raume so konzentriert, daß die Helligkeit der in diesem Raume sich befindenden Luft genügend intensiv war. Bei Expositionszeiten von etwa 10 Stunden konnte dann das Spektrum des gestreuten Lichtes bequem photographiert werden. Die photometrische Ausmessung der Sekundär- und Primärspektra zeigte dabei, daß im untersuchten Gebiete die Intensität des gestreuten Lichtes annähernd λ^{-4} proportional ist. Somit müssen im Mittel die lichtzerstreuenden Zentren so klein sein, daß auch bei $\lambda = 2500$ Å.-E. das Rayleighsche Gesetz noch zutrifft. Der Durchmesser der Teilchen müßte dabei also kleiner als 25 mμ sein. In Fig. 3 sind die Photographien des Primärspektrums der Quecksilberlampe und des Sekundärspektrums gegeben. Aus dieser Figur ist auch ohne weiteres die starke Intensitätsabnahme im Sekundärspektrum beim Übergang zu größeren λ ersichtlich.

Außer der Atmosphärenoptik kann man zahlreiche andere Beispiele finden, wo die betrachteten Gesetzmäßigkeiten eine Bedeutung haben könnten. So könnte man z. B. auch im Falle größerer Teilchen, die eine komplizierte Struktur haben, dieselben Verhältnisse finden. Dabei müßte man die einzelnen Strukturelemente als selbständige Zentren ansehen. In solcher Weise könnten, wenigstens qualitativ, die großen Reflexionsvermögen von Ruß und ähnlichen Stoffen bei streifender Inzidenz des Lichtes* erklärt werden, ebenso wie einige Fälle der Lichtzerstreuung durch stark konzentrierte trübe Medien**.

Zum Schluß muß darauf hingewiesen werden, daß andere Zerstreuungsmechanismen, welche bisher zur Erklärung aller erwähnten Fälle angewendet wurden, durch die hier betrachteten Gesetzmäßigkeiten natürlich nicht immer ersetzt werden können. Doch muß man betonen, daß keine frühere Vorstellungsweise einen so großen Anstieg von J_Θ bei der Verkleinerung von Θ erklären konnte, wie er in Wirklichkeit oft beobachtet wird.

Moskau, Physikal. Institut d. Techn. Hochschule, November 1928.

---

* G. P. Woronkoff u. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **20**, 358, 1924; G. I. Pokrowski, ebenda **30**, 66, 1924.

** G. P. Woronkoff u. G. I. Pokrowski, ebenda **35**, 633, 1926.

Die Kristallstruktur des festen Quecksilbers.

Von **M. Wolf** in Groningen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1928.)

Es wird ein Thermostat-Röntgenspektrograph für Kristalluntersuchungen nach der Braggschen Methode bei verschiedenen Temperaturen beschrieben. Mit diesem Spektrographen wurde die Kristallstruktur des Quecksilbers bei — 80° C bestimmt und eine einfache rhomboedrische Struktur gefunden, in Übereinstimmung mit einer früheren Aussage von MacKeehan und Cioffi. Es hat sich herausgestellt, daß das aus kleinen Quecksilbertröpfchen bestehende Präparat (mittlere Tropfengröße 10 μ) bei — 80° C in unterkühltem Zustand verharrt und sehr schwer zum Ausfrieren zu bringen ist.

§ 1. Die Kristallstruktur des festen Quecksilbers ist auf röntgenographischem Wege schon 1922 einerseits von MacKeehan und Cioffi*, andererseits von Aminoff und Alsén** untersucht worden. Diese Forscher kamen jedoch zu verschiedenen Resultaten. MacKeehan fand eine einfache rhomboedrische Struktur, die man sich aus einer flächenzentrierten kubischen Struktur durch eine Zusammendrückung in der Richtung einer Körperdiagonale entstanden denken kann. Aminoff und Alsén meinten, auf eine verwickeltere Struktur schließen zu müssen.

Man konnte von vornherein die Möglichkeit nicht ausschließen, daß es sich bei diesen beiden Untersuchungen um zwei verschiedene Modifikationen des festen Quecksilbers handelt, zumal da MacKeehan bei der Temperatur der flüssigen Luft und Aminoff bei derjenigen des festen CO_2 arbeitete.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, eine Entscheidung in dieser Frage herbeizuführen und womöglich die Gitterkonstanten etwas genauer zu messen. In der Tat ist es gelungen, die Resultate von MacKeehan und Cioffi völlig zu bestätigen. Es wurde dabei keine Andeutung für das Vorhandensein verschiedener Modifikationen gefunden.

§ 2. Bei dieser Untersuchung wurde von einem Spektrographen Gebrauch gemacht, der speziell für Kristallanalyse bei konstanten hohen oder niedrigen Temperaturen von Herrn Prof. Coster konstruiert worden ist. Fig. 1 zeigt den Durchschnitt des Apparates.

Der Rumpf des Spektrographen besteht aus einem Messingtopf, an den das Röntgenrohr R und ein Rohr zum Auspumpen angeschraubt sind. Innen enthält der Topf eine um die Achse des Spektrographen drehbare

* L. W. MacKeehan und P. P. Cioffi, Phys. Rev. **19**, 444, 1922.
** G. Aminoff und N. Alsén, Förh. Geol. För. Stockholm, **44**, 124, 1922.

Kassette für die photographische Platte, die mit Hilfe eines auf dem Boden des Topfes befindlichen Verteilungskreises eingestellt werden kann. Die Kassette kann, wenn nötig, durch eine kreisrunde Filmkassette F von 6 cm Radius ersetzt werden. Diese Filmkassette wurde bei der vorliegenden Untersuchung benutzt.

Der Deckel des Spektrographen trägt das zum Kühlen benötigte Vakuummantelgefäß D, dessen Boden als Kristallhalter ausgebildet ist.

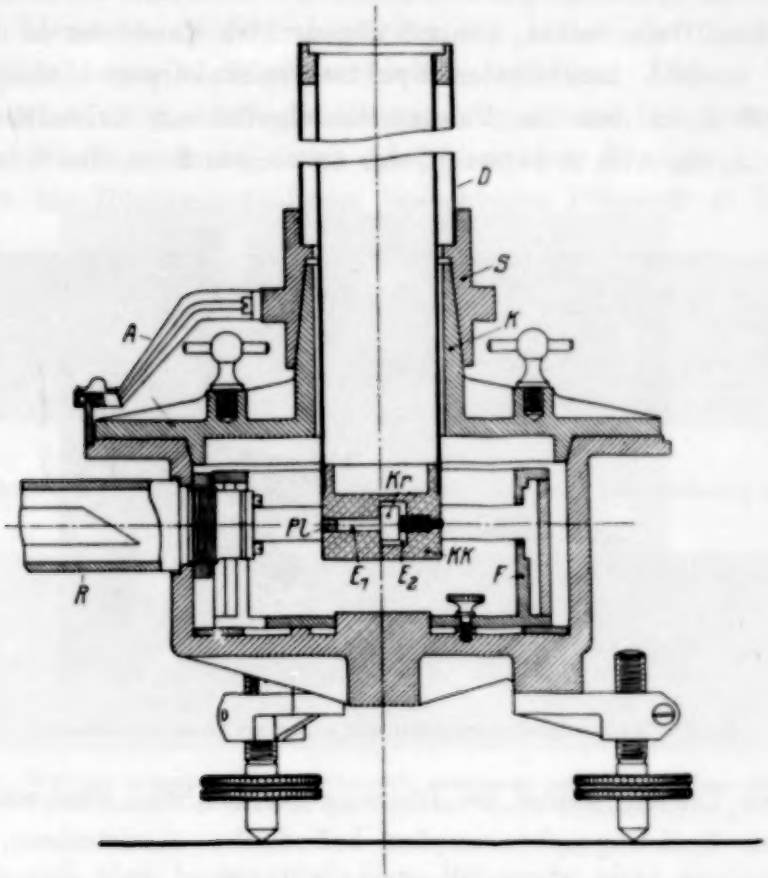


Fig. 1. Aufriß des Thermostat-Spektrographen.

Ein auf den Deckel aufgedrehter Konus K trägt einen Metallschliff S, worin vermittelst dreier Stellschrauben ein Vakuummantelgefäß aus 0,5 mm dickem Stahl festgeklemmt wird. Als Vakuumdichtung wurde hier Klebwachs benutzt. Der Boden des Vakuummantelgefäßes wird von einem 30 mm hohen zylindrischen Kupferklotz KK von 25 mm Radius gebildet.

In diesen Kupferklotz wurden senkrecht zur Achse zwei Einschnitte eingefräst. Der eine, E_1, der nur 6 mm weit ist, durchquert gerade die Hälfte des Zylinders; an diesen grenzt der zweite, E_2, der 20 mm weit und 10 mm tief ist. Zwecks Befestigung des Klotzes ist in den ersten

Einschnitt ein 2 mm breites Kupferplättchen *Pl* eingelötet. In den zweiten Einschnitt wird das Kristallpräparat *Kr* mit zwei Federn festgeklemmt; es wird dadurch automatisch mit seiner Vorderseite in die Achse des Zylinders gebracht. Bei richtiger Einstellung des Vakuummantelgefäßes mit den drei Stellschrauben kann man die Zylinderachse mit der Achse des auf dem Deckel befindlichen Konus zusammenfallen lassen. Der Deckel selbst ist so ausgeführt, daß diese Konusachse mit der Achse des Spektrographen identisch ist. Um dies zu erreichen, enthält er einen 10 mm hohen, konisch abgedrehten Rand, der in den an der Oberseite konisch bearbeiteten Spektrographenkörper hineinpaßt. An dem Schliff *S*, an dem das Vakuummantelgefäß mit Kristallträger sitzt, ist außerdem ein Arm *A* befestigt, der an seinem Ende eine Noniusteilung

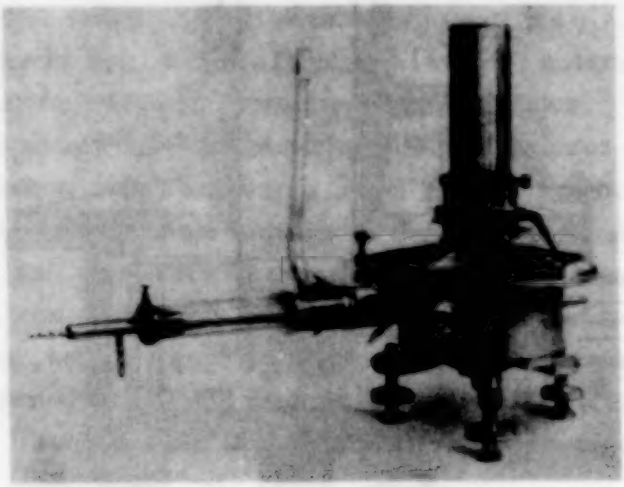


Fig. 2. Thermostat-Spektrograph mit angeschraubtem Röntgenrohr.

hat. Diese Teilung gleitet bei Drehung des Schliffes über eine auf dem Rande des Spektrographenrumpfes befindliche Kreisteilung, wodurch unabhängig vom jeweiligen Stande des Deckels eine genaue Winkeleinstellung des Kristallpräparates erreicht werden kann. Der Zwischenraum zwischen den Wänden des Vakuummantelgefäßes steht in offener Verbindung mit dem Inneren des Spektrographen und wird also zugleich mit diesem auf Vorvakuum gebracht. Fig. 2 ist eine photographische Reproduktion des Spektrographen, die die Befestigung des Vakuummantelgefäßes und des Röntgenrohres deutlich zeigt.

Das Röntgenrohr wurde mit 50 periodiger Wechselspannung von 30 bis 60 kV betrieben, die von einem Hochspannungstransformator mit primär 110 — 220 V geliefert wurde. Als monochromatisches Röntgenlicht wurde die Kupfer-K_α-Strahlung einer Kupferantikathode verwendet,

die, wenn erwünscht, mittels einer Nickelfolie von 20 μ Dicke von der K_β- und anderer kurzwelligeren Strahlung befreit wurde.

§ 3. Die hier benutzte Methode kann man als eine Kombination von Drehkristall- und Pulvermethode auffassen, wie sie auch von anderer Seite verwendet worden ist. Da die Braggsche Fokussierungsbedingung erfüllt ist, kann ein ziemlich ausgedehntes Stück des Präparates zur Reflexion benutzt werden, ohne daß dieses eine zu große Verbreiterung der Linien zur Folge hat. Bei Präparaten, welche hauptsächlich aus leichteren Elementen bestehen, würden die Linien der größeren Eindringungstiefe wegen noch etwas breiter ausfallen. Diesem Übelstand kann man, wenn nötig, durch die Verwendung dünner Präparate abhelfen.

Zuerst wurde versucht, durch Ausfrieren einer flüssigen Quecksilberschicht ein für Röntgenaufnahmen brauchbares Präparat zu bekommen.

Fig. 3a.
Flüssigkeitsbande des Quecksilbers in unterkühltem Zustand. (Vergrößerung 1,5 mal.)

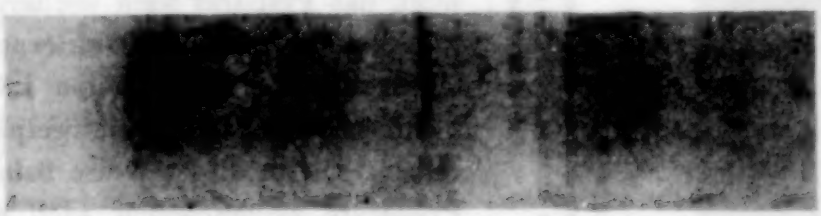


Fig. 3b. Weniger intensive Flüssigkeitsbande zusammen mit Kristallpulverreflexionen.
(Die Bande liegt etwa an der Stelle der ersten Kristallreflexion.)

Es stellte sich aber heraus, daß diese Präparate nicht genügend mikrokristallinisch waren, denn die erhaltenen Filme zeigten nur wenige, ziemlich unregelmäßig verteilte, bald kleine und scharfe, bald große und rohe Schwärzungsstellen.

Sodann wurde, um der Kristallgröße von vornherein eine Beschränkung aufzuerlegen, eine Quecksilberemulsion in Gelatine hergestellt. Durch Reduktion von Quecksilberoxyd in wässeriger Gelatinelösung mittels Ameisensäure gelang es, Emulsionen mit einer Teilchengröße von etwa 10 μ zu bekommen. Diese Präparate gaben jedoch anfangs keine richtigen Kristallreflexionen. Wohl trat bei einem Ablenkungswinkel von etwa 30° eine diffuse Bande auf (siehe Fig. 3a), die schließlich

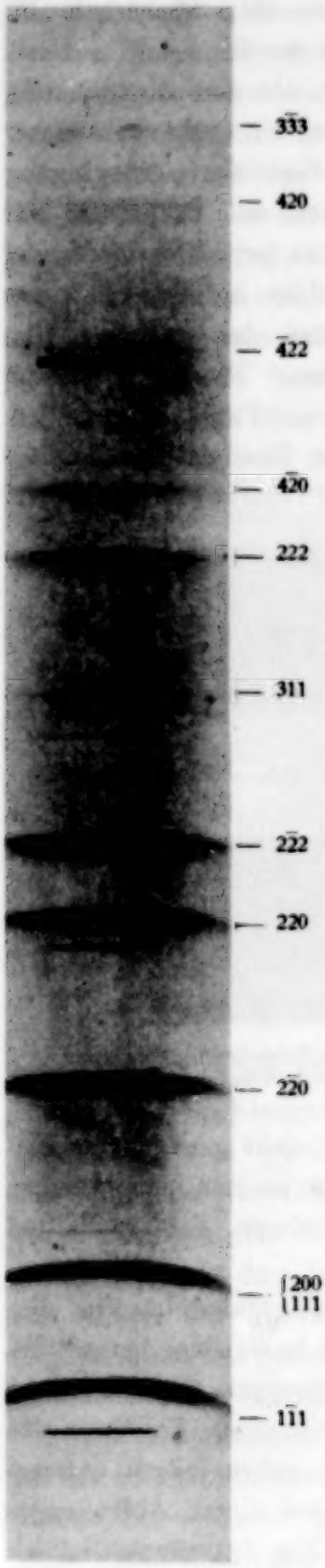


Fig. 4. Pulveraufnahme des festen Quecksilbers. (Vergrößerung 1,5 mal.)
Die Indizes beziehen sich auf das flächenzentrierte Rhomboeder. Die scharfen, kurzen Linien sind mit makroskopischem Kalkspat- oder Quarzkristall aufgenommene Referenzlinien.

als die intensivste der von Coster und Prins* beschriebenen amorphen Banden des flüssigen Quecksilbers gedeutet werden mußte.

Man muß also annehmen, daß Quecksilber in dieser feinen Verteilung noch bis zu — 80° C abgekühlt werden kann und doch vorwiegend in unterkühltem, flüssigem Zustande verharrt**. In der Tat traten bei viel gröberen Präparaten Flüssigkeitsbande und rohe Kristallreflexionslinien zu gleicher Zeit auf (siehe Fig. 3 b). Die Bande muß man den auch hier noch vorhandenen sehr kleinen Tröpfchen, die Linien den gröberen ausgefrorenen Teilchen zuschreiben. Es handelte sich also darum, die Unterkühlung irgendwie zum Verschwinden zu bringen. Dies gelang schließlich durch sehr einfache Kunstgriffe. Es genügt, das Präparat nach vorheriger Abkühlung bis unter den Gefrierpunkt des Quecksilbers einige Minuten kräftig zu hämmern oder mit Schmirgelpapier zu reiben. Die in dieser Weise behandelten Präparate zeigen schon nach der verhältnismäßig kurzen Belichtungszeit von einer Stunde sehr intensive Röntgendiagramme, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist. Auf diesem Film sind nach beendeter Aufnahme des Quecksilber-

* D. Coster und J. A. Prins, Journ. de phys. **9**, 153, 1928.

** Diese Erscheinung hängt wohl mit der Kleinheit der Tröpfchen zusammen. Nimmt man an, daß die Kernzahl von der Größe der Tröpfchen unabhängig ist, so sieht man leicht ein, daß die Prozentzahl auskristallisierter Tröpfchen mit der Masse der Tröpfchen abnimmt.

präparats noch einige Reflexionen an Kalkspat und an Quarz, welche als makroskopische Kristalle anstatt des Quecksilberpräparats in den Kristallhalter eingesetzt wurden, aufgenommen, um beim Ausmessen als Bezugslinien dienen zu können*.

§ 4. Die Meßresultate. Als Bezugslinien wurden die Kupfer-K_α-Reflexionen an Kalkspat in erster, zweiter und dritter Ordnung, an Quarz in zweiter, dritter und vierter Ordnung und eine Kupfer-K_β-Reflexion in zweiter Ordnung an Kalkspat verwendet. Die Glanzwinkel der Quecksilberreflexionen wurden, wenn möglich, durch Interpolation zwischen den Glanzwinkeln von einer links und einer rechts liegenden Bezugslinie bestimmt, um den Einfluß einer unregelmäßigen Längenänderung des Films beim Entwickeln möglichst zu beseitigen.

Es wurden die folgenden Gitterabstände gemessen:

Gitterabstände gemessen Å	Gitterabstände berechnet Å	Indizes	Rel. Intensität theor.	Rel. Intensität beobachtet
2,756	2,748	$1\bar{1}1$	10	10
2,246	2,242 2,243	111 200	10	9
1,739	1,738	$2\bar{2}0$	5	7
1,469	1,468	220	4	6
1,373	1,374	$2\bar{2}2$	3	6
1,228	1,228	311	3	2
1,122	1,121	222	4	4
1,077	1,078	$4\bar{2}0$	4	3
1,003	1,004	$\bar{4}22$	2	2
0,942	0,942	420	2	1
0,916	0,916	$3\bar{3}3$	2	1
0,868	0,869	$4\bar{4}0$	2	0,2

Bei der theoretischen Berechnung der Gitterabstände wurde von einem flächenzentrierten Rhomboeder mit den drei Kanten des Rhomboeders als Achsen ausgegangen. Die quadratische Form wird wegen

* Die Kalkspat- und Quarzlinien sind durch ihre größere Schärfe und ihre geringere Höhe kenntlich. Daß die Höhe der Quecksilberlinien größer ist als die der Kalkspat- und Quarzlinien hängt damit zusammen, daß jede Stelle des Kristallpulvers zu einem reflektierten Strahlenkonus Veranlassung gibt, während an einem makroskopischen Kristall jeder auffallende Strahl nur nach der Braggschen Beziehung in einer Richtung reflektiert werden kann.

der Gleichheit der drei Achsen des reziproken Gitters und der Gleichheit der Winkel zwischen diesen Achsen auf folgende einfache Form reduziert:

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = b^2 (h^2 + k^2 + l^2) + 2b^2 \cos\alpha\,(hk + kl + lh).$$

Hierin ist b die Länge der Achsen des reziproken Gitters, α der Winkel zwischen diesen Achsen.

Die relativen Intensitäten wurden in der gewöhnlichen Weise mit Hilfe der Formel

$$I_{hkl} = \text{const}\left(\frac{d_{hkl}}{n}\right)^2 M_{hkl}\left(1 - \frac{1}{2}\sin^2 2\varphi\right)$$

berechnet; d_{hkl} ist der Gitterabstand, M_{hkl} ist die Anzahl der Möglichkeiten, auf welche sich ein bestimmter Gitterabstand realisieren läßt, und $\left(1 - \frac{1}{2}\sin^2 2\varphi\right)$ der Polarisationsfaktor.

Ein Vergleich der Intensitäten wird durch folgenden Umstand erschwert. Um im ganzen Gebiet möglichst scharfe Linien zu bekommen, ist es nötig, das Präparat im Laufe der Belichtung über den ganzen Glanzwinkelbereich zu drehen. Dadurch werden, wie man sofort einsieht, die Reflexionen bei kleineren Glanzwinkeln verhältnismäßig zu kurz belichtet.

Für die Kantenlänge des zugrunde gelegten flächenzentrierten Rhomboeders findet man 4,598 Å.-E., für den Winkel α der zugehörigen rhomboedrischen Achsen 98° 14′. Man erhält dies Rhomboeder aus dem flächenzentrierten Kubus durch eine Verkürzung um 15,47 % in der Richtung einer Körperdiagonale. Für das primitive Rhomboeder findet man Kantenlänge 3,009 Å.-E., Kantenwinkel 70° 33′. Bezieht man den Kristall auf hexagonale Achsen, so findet man $a_1 = 3{,}476$ Å.-E. und ein Achsenverhältnis 1,937.

Für die Dichte des Quecksilbers bei einer Temperatur von ungefähr — 80° C wird aus diesen Abmessungen 14,12 gefunden.

Nachtrag. Nachdem diese Arbeit schon fertig geschrieben war*, bekam ich Kenntnis von einer Arbeit von Ferrey und Wright**, die eine Kristallstrukturbestimmung des festen Quecksilbers nach der Debye-

* Der experimentelle Teil dieser Arbeit war schon im Juli 1928 fertig, es wurde in der Gauvereinssitzung Kiel im Juli 1928 darüber berichtet; eine vorläufige Mitteilung erschien in Nature **122**, 314, 1928; wegen äußerer Umstände wurde die endgültige Publikation etwas verzögert.

** H. Ferrey und C. M. Wright, Phil. Mag. **6**, 1055, 1928.

Scherrerschen Methode enthält. Diese Forscher arbeiteten bei der Temperatur der flüssigen Luft und fanden ebenfalls eine Bestätigung der Angaben von Mac Keehan und Cioffi. Die von mir ermittelten Gitterabstände sind im allgemeinen um 0,5 bis 1 % größer. Zum Teil ist diese Differenz der thermischen Ausdehnung zuzuschreiben (Ferrey und Wright arbeiteten bei einer Temperatur von — 180° C, in vorliegender Untersuchung wurde bei ungefähr — 80° C gearbeitet). Wegen der größeren Dispersion und besseren Definition der Referenzlinien dürften meine Messungen eine etwas größere Genauigkeit beanspruchen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. D. Coster herzlichst danken für das immer bereitwillige und fördernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat; auch Herrn Dr. J. A. Prins möchte ich für wertvolle Ratschläge bei der Arbeit herzlichsten Dank sagen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über die Bildung von Wasserstoffatomen durch Stoß langsamer Elektronen.

Von **K. E. Dorsch** und **H. Kallmann** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1928.)

Es wird die durch Elektronenstoß bedingte Wasserstoffatombildung in Wasserstoffgas untersucht. H-Atome werden einmal direkt durch Elektronenanregung gebildet sodann sekundär durch die Reaktion $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$. H-Atombildung durch Kernschwingungsanregung findet allerhöchstens bei jedem 400000. Stoße statt.

Wood* hat als erster gezeigt, daß in einem geeigneten Entladungsrohr beim Durchgang der Entladung Wasserstoffmoleküle in die Atome zerlegt werden und daß sich dabei eine verhältnismäßig große Konzentration von H-Atomen bildet, wenn man nur geeignete Vorsichtsmaßregeln trifft, die verhindern, daß die Wasserstoffatome allzu schnell wieder zu Molekülen rekombinieren. Bonhoeffer** hat die Eigenschaften dieser Wasserstoffatome ausführlich untersucht. Wie diese Atome entstehen, ist vor allem von Hughes und Skellet*** in einer Arbeit untersucht worden, auf die wir weiter unten zurückkommen werden. In der folgenden Mitteilung wollen wir zu der Frage nach der Entstehung von Wasserstoffatomen einen Beitrag liefern.

I. Läßt man langsame Elektronen in Wasserstoff von niederem Drucke ($^1/_{10}$ mm Hg) treten, so sind vor allem zwei Arten der Wasserstoffatombildung zu unterscheiden: Primäre und sekundäre Atombildung. Von primärer Atombildung sprechen wir dann, wenn eine Energieübertragung Elektron–Wasserstoffmolekül stattfindet und als Folge dieser Energieübertragung eine Dissoziation des Wasserstoffmoleküls eintritt, ohne daß das Wasserstoffmolekül nach der Energieaufnahme mit einem anderen Gebilde zusammenstößt oder reagiert. Von sekundärer Atombildung sprechen wir, wenn nach der Energieaufnahme das Wasserstoffmolekül erst infolge eines weiteren Zusammenstoßes (eventuell unter weiterer Energieaufnahme) zerfällt. Die Möglichkeiten der primären und

* R. W. Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921; **44**, 536, 1922.
** K. F. Bonhoeffer, Ergebnisse d. exakt. Naturwissensch. S. 201, 1927.
*** Hughes und Skellet, Phys. Rev. **30**, 11, 1927.

sekundären Zerfallsprozesse seien im folgenden zunächst noch einmal zusammengestellt.

Die wichtigsten Mechanismen der primären Wasserstoffatombildung sind bekanntlich die folgenden: Haben die Elektronen beim Zusammenstoß eine Energie, die größer als die Dissoziationsenergie (4,3 Volt) ist, so kann primäre Atombildung eintreten, indem die Kernschwingungen des Wasserstoffs so stark angeregt werden, daß die Wasserstoffatome auseinanderfliegen. Dieser Effekt ist sicher sehr selten. Denn man weiß aus der Analyse des Bandenspektrums des Wasserstoffs, daß, bevor das Wasserstoffmolekül zerfällt, wenigstens zwölf Schwingungsquanten angeregt werden müssen. Nun weiß man aber andererseits, daß durch Elektronenstoß die Anregung schon von einem einzigen Schwingungsquant nur verhältnismäßig selten erfolgt. Die Übertragung von 10 bis 12 Schwingungsquanten wird also sicher außerordentlich selten und daher eine primäre Atombildung auf Grund dieses Mechanismus nur sehr schwach zu erwarten sein (siehe II, § 3).

Elektronen mit einer Energie über 10,8 Volt (erster Elektronensprung im Wasserstoffmolekül) können dadurch Dissoziation bewirken, daß das angeregte Wasserstoffmolekül in ein normales Wasserstoffmolekül zurückspringt, bei dem die Kernschwingungen mit mehr als 4,3 Volt angeregt sind. Hier findet also die Dissoziation bei der Aussendung eines kontinuierlichen Fluoreszenzspektrums statt*. Die Stärke der Atombildung ergibt sich aus der Intensität, mit der das kontinuierliche Spektrum bei der Fluoreszenz ausgesandt wird. (Deutung des kontinuierlichen H_2-Spektrums durch Franck.)

Ganz analoge Prozesse treten bei allen höheren Anregungsstufen des Wasserstoffs auf, wobei nicht nur ein Zurückspringen des Wasserstoffmoleküls in den Normalzustand, sondern auch in angeregte Zustände zu berücksichtigen ist.

Eine weitere Möglichkeit der primären Atombildung tritt dann bekanntlich bei 14,5 Volt auf. Bei dieser Energie wird das H_2-Molekül zum erstenmal angeregt und gleichzeitig in ein normales und ein angeregtes Atom dissoziiert. 14,5 Volt = 10,2 Volt (Resonanzspannung des H-Atoms)

---

* Die Dissoziation kann auch ohne Aussendung von Strahlung durch einen Augerprozeß vor sich gehen. Dabei würde die überschüssige Energie des angeregten Moleküls vollständig in kinetische Energie der Atome umgewandelt werden. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses hängt dann von der Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen im Molekül ab.

+ 4,3 Volt. Bei allen höheren Anregungsstufen des Moleküls tritt ein analoger Prozeß auf.

Diese Art der primären Atombildung ist nicht nur an die Anregung des neutralen H_2-Moleküls geknüpft, sie tritt vielmehr auch bei der Ionisation des Moleküls auf. Wird bei diesem Prozeß außer der Ionisationsenergie dem Wasserstoffmolekül auch noch Kernschwingungsenergie zugeführt, so tritt Atombildung ein, wenn diese Energie größer ist als die Dissoziationsenergie des Wasserstoffmolekülions. Dies ist beim Wasserstoff oberhalb 17,8 Volt möglich (13,5 + 4,3 = 17,8). Dabei zerfällt das Wasserstoffmolekül in ein Wasserstoffatom und ein Wasserstoffatomion. Diese Art der Atombildung ist also immer mit direkter Atomionenbildung gekoppelt.

Aus der Ionenstrahlanalyse weiß man nun, daß direkte Atombildung relativ selten auftritt, weniger als 1 % aller Ionisationen. Die Ausbeute an primär gebildeten Atomen durch Ionisation ist also gering. Damit sind die wichtigsten Mechanismen der primären Atombildung erläutert*.

Wir gehen nunmehr zur sekundären Atombildung über: Sekundäre Atombildung ist daran erkenntlich, daß in einem geeigneten Druckbereich die Ausbeute an Atomen proportional mit dem Drucke ansteigt. (Auf gleiche Anzahl Primärprozesse bezogen.) Prinzipiell kann sekundäre Atombildung immer dann eintreten, wenn das Molekül beim Elektronenstoß mehr Energie aufnimmt, als zur Dissoziation notwendig ist. Im allgemeinen wird die aufgenommene Energie sogar etwas geringer als die Dissoziationsenergie wegen der Mitwirkung der thermischen Energie beim Stoß sein können. Findet beim Zusammenstoß, der zur sekundären Atombildung führt, eine chemische Reaktion statt, so kann die ursprüngliche Anregungsenergie natürlich erheblich kleiner als die Dissoziationsenergie sein.

Die wichtigsten Stufen der sekundären Atombildung sind die folgenden:

Es ist oberhalb 4,3 Volt sekundäre Atombildung zu erwarten, wenn nämlich das Molekül gerade so viel Schwingungs- und Rotationsenergie aufnimmt, daß eine nur noch sehr geringe Energiezufuhr schon Dissoziation herbeiführt**. Dies wird aus den schon auf S. 81 genannten

* Dieselben Prozesse, die bei der Anregung des neutralen Moleküls zur Dissoziation führen, können natürlich auch bei einer Anregung des Ions vorkommen.

** Dabei kann bekanntlich das Molekül in Form von Schwingungsenergie nie mehr als Dissoziationsenergie aufnehmen, wohl aber in Form von Schwingungsplus Rotationsenergie. Dabei wäre es aber durchaus möglich, daß solche Moleküle nach der Wellenmechanik durch strahlungslose Übergänge spontan dissoziieren.

Gründen sehr selten stattfinden. Eine weitere Möglichkeit der sekundären Atombildung tritt oberhalb der Resonanzspannung von 10,8 Volt ein, da diese größer als die Dissoziationsenergie ist. Diese Art der Atombildung wird allerdings bei kleinen Drucken relativ selten sein; denn ihre Möglichkeit hängt davon ab, daß während der Lebensdauer des angeregten Moleküls nicht genügend Zusammenstöße stattfinden. (Bei einem Drucke von einem zehntel Millimeter etwa 10^6 Zusammenstöße pro Sekunde, also die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen 10^{-6} sec, dagegen ist die Lebensdauer infolge der Ausstrahlung kleiner als 10^{-8} sec.) Überdies ist bei solchen Prozessen noch zu bedenken, daß nicht jeder Stoß, der prinzipiell zur Dissoziation führen könnte, auch wirklich dieselbe hervorruft. Es ist vielmehr so, daß die Ausbeute dieser Stöße verhältnismäßig ungünstig ist, wenn sehr viel Energie in kinetische Energie überführt wird. Dagegen werden solche Prozesse sicher häufiger auftreten, wenn möglichst der größere Teil der zur Verfügung stehenden Energie in Form von innerer Energie umgesetzt wird.

Wenn die Zustände metastabil sind, wären allerdings sekundäre Prozesse häufiger zu erwarten. Beim Wasserstoff sind solche metastabilen Zustände nicht sicher nachgewiesen.

Bei Ionisation können sekundäre Prozesse viel häufiger vorkommen, da die Ionen relativ langlebige Gebilde sind. Hierbei kann aber nur dann Dissoziation auftreten, wenn dem Ion noch so viel Energie zugeführt wird, daß es seinerseits dissoziieren kann. Wir bezeichnen die Dissoziationsenergie eines Molekülions in ein Atom und ein Atomion mit D_J. Die dem Ion zur Dissoziation fehlende Energie kann ihm nun entweder gleich beim Elektronenstoß mit zugeführt werden, so daß also ein angeregtes Ion entsteht, das beim Zusammenstoß zerfallen kann, oder es kann ihm die fehlende Energie aus einer chemischen Reaktion zugeführt werden. Wird Energie aus einer chemischen Reaktion nicht geliefert, so tritt sekundäre Dissoziation frühestens oberhalb einer Elektronenenergie $E = J + D_J$ auf. In diesem Falle geht mit der sekundären Atombildung auch eine sekundäre Atomionenbildung parallel. Eine solche ist nun im Wasserstoff bei der Ionenstrahlanalyse nicht gefunden worden. Dagegen hat sich gezeigt, daß die Wasserstoffmolekülionen mit Wasserstoffmolekülen reagieren und dabei H_3^+-Ionen bilden*. Es ist zu erwarten, daß bei dieser Reaktion H-Atome gebildet werden gemäß dem Schema:

$$H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H. \qquad (1)$$

* Smyth, Hogness und Lunn, Dorsch und Kallmann siehe Literatur bei Dorsch-Kallmann, ZS. f. Phys. **44**, 565, 1927.

Man hat also unmittelbar oberhalb der Ionisierungsspannung sekundäre Atombildung zu erwarten, und da die Häufigkeit der obigen Reaktion verhältnismäßig groß ist, sie geht etwa bei jedem zehnten Stoß vor sich, so muß diese Atombildung schon bei verhältnismäßig niederen Drucken merkbar werden, und zwar kann man größenordnungsmäßig sagen, daß auf ein gebildetes Molekülion auch ein Atom entsteht, da sich praktisch fast alle Wasserstoffmolekülionen in H_3-Ionen umwandeln.

Gemäß diesen Überlegungen ist also vor allen Dingen in folgenden Energiegebieten Wasserstoffatombildung zu erwarten: Oberhalb 10,8 Volt direkte Atombildung durch Anregung von Wasserstoffmolekülen und weiteres Ansteigen derselben oberhalb 14,5 Volt. Sekundäre Atombildung oberhalb der Ionisierungsspannung infolge der chemischen Reaktion der Wasserstoffmolekülionen. Alle diese Schlüsse beruhen auf unserer Kenntnis der Bandenspektren des Wasserstoffmoleküls und den Ergebnissen der Ionenstrahlanalyse.

II. Experimentelle Prüfung. Wir wenden uns nunmehr der direkten experimentellen Messung der H-Atombildung zu. Hughes und Skellet* haben gefunden, daß direkte Atombildung in einem Gebiet oberhalb der Resonanzspannung vorhanden ist. Auf Grund der Druckunabhängigkeit dieser Dissoziationsprozesse schließen sie, daß im wesentlichen nur primäre Atombildung vorhanden ist. Sie haben also die zu erwartende sekundäre Atombildung infolge der Reaktion der H_3-Ionen nicht gefunden. Wir glauben, daß dieser Effekt bei ihnen zum Teil wenigstens durch die primäre Atombildung verdeckt war.

Wir haben nun eine Reihe von Versuchen angestellt, die die noch restlichen Fragen klären sollen. Unser Verfahren des Nachweises der H-Atome war ein chemisches. Wir weisen die H-Atome durch Reduktion mit Bleichlorid gemäß dem Schema $PbCl + H = HCl + Pb$ nach. Dabei haben wir festgestellt, daß eine Reduktion des Bleichlorids nicht nur durch H-Atome, sondern auch noch durch andere Ursachen bedingt ist (siehe Anhang). Um sicher zu gehen, daß die von uns beobachteten Schwärzungen nur von den Wasserstoffatomen herrühren, haben wir jeweils besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen, auf die wir weiter unten noch zu sprechen kommen. Folgende Versuchsreihen wurden unternommen:

1. Die Versuchsanordnung ist aus der beigegebenen Fig. 1 ersichtlich. Es wurde im strömenden Wasserstoff gearbeitet. g ist der Glühdraht,

* l. c. siehe auch Dorsch u. Kallmann, Naturwissenschaften **17**, 788, 1827.

D das Beschleunigungsdrahtnetz, das gleichzeitig dazu diente, die am Glühdraht gebildeten Wasserstoffatome wieder zur Rekombination zu bringen, *H* eine Hilfselektrode, *B* ist die mit Bleichlorid überzogene Platte, mit der wir die Wasserstoffatombildung nachwiesen. Die Platte *B* wurde zu dem Zwecke vom Elektronenstoßraum so weit fortgelegt, um zu verhindern, daß vagabundierende Ströme zu ihr gelangen oder Licht auf sie fiele. Mit dem Galvanometer wurde jeweils festgestellt, daß auf *B* kein Strom floß. Daß kein Licht auf die Platte fiel, geht wohl aus der Lage der Platte genügend deutlich hervor. Überdies sah man jedesmal, daß die Schwärzung der Platte *B* nur bis etwa zu der Stelle *Z* reichte, also nur der Teil der Platte geschwärzt war, der in das strömende Gas, das die Wasserstoffatome mit sich führte, hineinragte. An der Stelle, an der die Strömung des Gases, also auch die Zufuhr von Wasserstoffatomen aufhörte, verschwand auch die Schwärzung ziemlich plötzlich. Wir konnten daher sicher sein, daß die beobachteten Schwärzungen nur von Wasserstoffatomen herrühren. Wir haben in dieser Apparatur die Stärke der Schwärzung als Funktion der Beschleunigungsspannung der Elektronen bestimmt, und zwar bei konstantem Elektronenstrom. Kontrollversuche bei der Spannung Null ergaben, daß die am heißen Glühdraht gebildeten H-Atome sich auch nach Stunden nicht bemerkbar machten, wenn das Platindrahtnetz *D* sauber in die Glaswand eingeschmolzen und genügend engmaschig war.

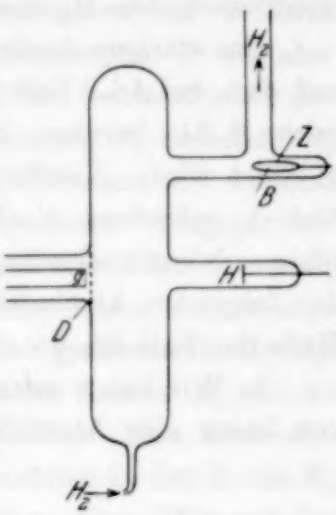


Fig. 1.

Die Messungen ergaben, daß erst oberhalb 11 bis 12 Volt eine stärkere Schwärzung des Bleichlorids auftrat, die in der Gegend von etwa 16 bis 18 Volt sehr beträchtlich wurde (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.

Volt	Zeiten ungefähr gleicher Schwärzung
10	kaum wahrnehmbar
11,5	2 Stunden
13	1 Stunde
14,5	20 Minuten
16	5 Minuten

Es ergibt sich also eine Bestätigung des Resultats von Hughes und Skellet, die ebenfalls das Einsetzen der Atombildung um etwa 12 Volt

fanden. Wir haben unter Benutzung der Hilfselektrode *H* gleichzeitig die Lichtanregung im Wasserstoff in bekannter Weise festgestellt und fanden, daß Atombildung und Lichtanregung ungefähr bei der gleichen Spannung einsetzten. Ob diese Atombildung sekundärer oder primärer Natur ist, haben wir nicht gemessen. Nach den genannten Autoren ist sie im wesentlichen primärer Natur.

Wir möchten unsere Versuche wie folgt deuten. Die H-Atombildung unterhalb 14,5 Volt beruht auf einem Elementarprozeß, wie er auf S. 81 beschrieben ist, bei dem die Dissoziation unter Aussendung von Strahlung oder durch einen Augerprozeß vor sich geht. (Das Vorhandensein des kontinuierlichen H_2-Spektrums spricht für die erste Möglichkeit.)

Das stärkere Ansteigen der H-Atomausbeute bei etwa 16 Volt dürfte auf dem bei 14,5 Volt zum erstenmal auftretenden Dissoziationsprozeß (siehe S. 81) beruhen, bei dem ein normales und ein angeregtes H-Atom gebildet wird. Hierfür spricht die von Dieke und Hopfield in diesem Gebiet gefundene starke kontinuierliche Absorption. Diese H-Atombildung könnte allerdings auch schon von der Ionisation herrühren (siehe den folgenden Abschnitt). Wir glauben aber, daß dies nur in geringem Maße der Fall ist, da die Ionisation bei 16 Volt erst gerade beginnt.

2. Wir haben nunmehr festzustellen versucht, ob mit dem Auftreten von Ionen eine Atombildung verbunden ist, und ob diese, wie es zu erwarten wäre, sekundärer Natur ist. Zu diesen Versuchen haben wir einen dem vorherigen ähnlichen Apparat benutzt. Der Apparat ist in Fig. 2 dargestellt. Zwischen dem Glühdraht *g* und dem Drahtnetz D_1 wurden die Elektronen beschleunigt. In dem Raum R_1 wurde der Wasserstoff angeregt und ionisiert. Hinter dem Drahtnetz D_2 befand sich noch ein dünner Platinring *P*, an dem abwechselnd eine negative oder positive Spannung gegen D_2 gelegt wurde, so daß entweder ein positiver Strom in den Raum R_2 eintrat oder nicht. Ganz am Ende des Raumes R_2 befand sich das Bleichloridplättchen. Es wurde auch hier wieder festgestellt, daß die Schwärzung des Plättchens nur am in den strömenden Wasserstoff hineinragenden Teil desselben auftrat, also offenbar von den Wasserstoffatomen herrührte. Außerdem war das Plättchen immer stromlos. Die Drahtnetze D_1 und D_2 hatten auch die Aufgabe, die am Glühdraht und in dem Raume R_1 gebildeten Atome von den Bleichloridplättchen

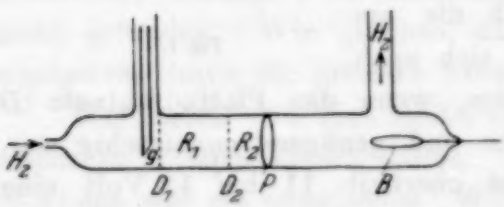


Fig. 2.

fernzuhalten. Sie erfüllten diese Aufgabe zur Genüge, wie durch zahlreiche Versuche festgestellt werden konnte.

Den Nachweis, daß mit dem Auftreten von Ionen eine Atombildung sekundärer Natur verbunden war, erbrachten wir nun auf folgende Weise: Die Elektronen wurden auf etwa 22 Volt beschleunigt. In dem Raume R_1 wurde der Wasserstoff angeregt und ionisiert. Die in diesem Raume entstandenen Atome wurden an dem Drahtnetz D_2 zur Rekombination gebracht. Es konnten also an den Bleichloridplättchen nur Wasserstoffatome nachgewiesen werden, die im Raume R_2 entstanden waren. Die Ionen, die im Raume R_1 entstanden, wurden durch ein Feld V_1 zwischen D_1 und D_2 in Richtung nach D_2 beschleunigt und durch ein weiteres Feld V_2 zwischen P und D_2 in den Raum R_2 hineingezogen. P war also negativ gegen D_2. In diesem Falle konnte bei P ein beträchtlicher positiver Ionenstrom nachgewiesen werden. Die Spannung V_1 zwischen D_1 und D_2 wurde so groß gewählt, daß nur noch Elektronen mit weniger als 12 Volt Energie in den Raum R_2 eintreten konnten. Dagegen bewirkte das Feld V_2 einen beträchtlichen Ionenstrom durch den Raum R_2 auf P. Der Druck war gerade so groß, daß die Ionen nur wenige Zusammenstöße in dem Raume R_2 erlitten, also noch größtenteils als H_3-Ionen in den Raum R_2 eintraten. Jedes Ion, das im Raume R_2 nun zu einem H_3-Ion reagierte, mußte dabei ein H-Atom bilden. Man hatte also zu erwarten, daß jedesmal, wenn ein positiver Ionenstrom in den Raum R_2 eintrat, eine Schwärzung des Bleichlorids bewirkt wurde. Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, trifft dies in der Tat zu, und zwar waren auch noch die gefundenen Schwärzungen ungefähr proportional dem positiven Ionenstrom, der an P gemessen wurde.

Tabelle 2.

V_2	Zeiten gleicher Schwärzung
1. Negativ gegen D_2	10 Minuten
2. Positiv „ D_2	80 Minuten
3. Negativ „ D_2	25 Min. bei gleichem Strome wie 1, nur 10 mal kleinerem Druck

Wählte man V_2 einige Volt positiv, so trat kein positiver Ionenstrom in den Raum R_2 ein und auch die Schwärzung der Bleichloridplättchen war nahezu verschwunden. Die noch übrigbleibende Schwärzung rührte von den Elektronen her, die in den Raum R_2 eintraten und dort höchstens eine Energie von 13 Volt erreichten oder von der Strahlung aus dem Raume R_1.

Damit ist die zu erwartende sekundäre Atombildung durch Ionen in der Tat nachgewiesen worden, und es wird wohl kaum zweifelhaft sein, daß diese Atombildung aus der Reaktion gemäß Gleichung (1) herrührt. Man könnte vielleicht vermuten, daß die Ionen durch die Beschleunigung in den Feldern V_1 und V_2 eine so große Energie bekommen haben, daß sie allein infolge dieser kinetischen Energie beim Zusammenstoß zerfallen. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, denn wir haben mehrfach die Größe der Felder V_1 und V_2 variiert, ohne daß dadurch der Effekt sich geändert hat. Ferner ist ein Zerfall der H_2-Ionen durch Beschleunigung derselben bei der Ionenstrahlanalyse in starkem Ausmaß nicht festgestellt worden. Auch war die Beschleunigung auf der freien Weglänge relativ klein.

3. Wir haben schließlich noch untersucht, ob auch unterhalb der Resonanzspannung eine Atombildung durch Elektronenstoß festzustellen ist. Es ist von vornherein klar, daß, wenn ein solcher Effekt überhaupt feststellbar wäre, er außerordentlich klein sein muß. Man muß also darauf bedacht sein, alle möglichen Störungsquellen weitgehend auszuschließen. Es wurden deshalb zu diesem Versuche nur Apparate mit sehr engmaschigem Platindrahtnetz verwendet und durch stundenlange Versuche jedesmal festgestellt (und zwar vor und nach jeder Versuchsreihe), daß eine Atombildung, die vom Glühdraht herrühren konnte, nicht nachweisbar war.

Zu den Versuchen wurde der Apparat Fig. 1 benutzt und ein etwas modifizierter Apparat, bei dem das große Glasrohr durch eine große Glaskugel ersetzt war; dies zu dem Zweck, um möglichst viele Zusammenstöße der Elektronen mit Gasmolekülen zu erzielen. Die Glaswände wurden nicht ausgeheizt, damit sie nicht etwa katalytisch eine Rekombination der Wasserstoffatome herbeiführten. Hiermit ist aber andererseits der Nachteil verbunden, daß noch Spuren von Verunreinigungen vorhanden sind, die ihrerseits, wenn sie angeregt werden, eine Bildung von Wasserstoffatomen durch Stöße zweiter Art verursachen. Und zwar ist die am meisten zu befürchtende Verunreinigung Quecksilberdampf, der bekanntlich das Wasserstoffmolekül dissoziiert. Um diese Störung möglichst einzuschränken, haben wir die Versuche in Apparat 1 auch häufig so ausgeführt, daß der Apparat bis zum Glühdraht in flüssige Luft getaucht war, ohne daß dabei die gebildeten H-Atome merklich ausgefroren wurden. Mit und ohne flüssige Luft erhielten wir die gleichen Resultate*.

Die Versuche, die immer erst dann vorgenommen wurden, wenn Wasserstoff schon stundenlang durch das Gefäß geströmt war, ergaben

* Natürlich waren stets vor und hinter dem Apparat flüssige Luftfallen.

eindeutig schon bei 7 und 8 Volt Elektronenenergie eine sehr schwache, aber sicher feststellbare Schwärzung. Bei 5 Volt war die Schwärzung nicht mehr mit Sicherheit festzustellen. Die Schwärzung war sehr viel schwächer als die bei 12 Volt gefundene.

Wir haben dann noch mit demselben Apparat lichtelektrische Messungen vorgenommen, um festzustellen, ob etwa die Potentialmessung nicht genau war (elektrische Schwingungen) und die Dissoziation doch durch eine Elektronenanregung des Wasserstoffmoleküls verursacht war*. Es ergab sich, daß die Lichtkurve schon bei 12 Volt viel stärker als die Schwärzung abfiel und schon bei 10 Volt praktisch verschwunden war. Die eben genannten Effekte scheinen also nicht vorgelegen zu haben.

Es ergab sich also auch unterhalb der Resonanzspannung noch eine allerdings sehr schwache H-Atombildung. Die Versuche sind nicht genau genug, um zu entscheiden, ob diese H-Atombildung auf Anregung von Verunreinigungen oder auf direkter Anregung der Kernschwingungen beruht.

Man kann nun aus den erhaltenen Schwärzungen auf die Ausbeute an H-Atomen wenigstens größenordnungsmäßig schließen. Es ergab sich daß im ganzen Raume bei 7 Volt etwa 10^{12} Wasserstoffatome pro Sekunde gebildet worden sind. Unter der Annahme, daß die H-Atombildung auf Kernschwingungsanregung beruht, ergäbe sich aus dem Elektronenstrom und dem Weg, den die Elektronen im Gase durchliefen, daß etwa auf jeden 400 000 sten Zusammenstoß eines Elektrons mit einem Wasserstoffmolekül eine Dissoziation kam. Nun hat Harries gefunden, daß beim Stickstoff 5 Volt-Elektronen auf 100 Zusammenstöße 0,26 Volt Energie auf Kernschwingungsenergie übertragen, d. h. vermutlich die Übertragung von einem Schwingungsquant auf 110 Zusammenstöße. Hier ergäbe sich, daß also allerhöchstens bei jedem 400 000 sten Zusammenstoß auf einmal 4,3 Volt Kernschwingungsenergie übertragen würde. Dies ist aber nur eine obere Grenze für die Ausbeute an solchen Dissoziationen, denn es ist ja durchaus möglich, daß die gefundenen H-Atome doch noch durch Anregung von Verunreinigungen entstanden sind.

Anhang. Bei den obigen Messungen ist im wesentlichen immer Bleichlorid, das auch schon Bonhoeffer benutzt hat, als bequemes Nachweismittel für H-Atome verwendet worden. Es wurden bei diesen Messungen eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die zeigten, daß nicht

* Es könnte auch dadurch Elektronenanregung stattgefunden haben, daß infolge Maxwellscher Verteilung der vom Glühdraht kommenden Elektronen einige von ihnen doch eine Energie von über 10 Volt besaßen.

nur Wasserstoffatome eine Reduktion des Bleichlorids und damit eine Schwärzung desselben hervorrufen, es treten vielmehr noch folgende andere Reaktionen auf, die hier kurz zusammenfassend mitgeteilt seien:

1. Treffen Elektronen auf das Bleichloridplättchen, so macht sich schon bei verhältnismäßig sehr geringen Elektronenströmen eine Schwärzung bemerkbar. Offenbar handelt es sich hierbei um eine Elektrolyse, die nach folgendem Schema vor sich geht.:

$$PbCl_2 \rightleftarrows Pb + Cl_2.$$

Die Messung zeigt angenäherte Proportionalität zwischen der Schwärzung und dem auftreffenden Elektronenstrom. Die Plättchen waren immer nur auf der Seite geschwärzt, auf der der Elektronenstrom auftraf.

2. Ferner tritt eine Reduktion des Bleichlorids bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf*. Hält man eine mit Bleichlorid überzogene Glasplatte in unmittelbarer Nähe einer Quarzquecksilberlampe, so macht sich schon nach einigen Minuten eine schwache Schwärzung des Bleichlorids bemerkbar. Daß dies lediglich eine Folge des ultravioletten Lichtes ist, sieht man an der Schattenwirkung einer Glasplatte. Der Schwärzungseffekt ist zwar sehr deutlich, aber wenig intensiv.

Nimmt man hingegen kurzwelligeres Licht von etwa 1200 Å, so ist der Effekt wesentlich stärker (Fluoreszenzlicht des Wasserstoffs). Wir brachten ein Bleichloridplättchen in die Nähe des Elektronenstoßraumes eines unserer Apparate. Dann zeigte sich mit dem Einsetzen der Fluoreszenz des Wasserstoffs eine starke Schwärzung des Bleichlorids; dabei haben wir die Einwirkung von Elektronen und Ionen auf das Plättchen durch geeignete Felder vermieden, und auch Wasserstoffatome konnten nur in geringem Ausmaß zu den Plättchen gelangen. Daß es sich um eine Wirkung der Strahlung handelte, erkannte man daran, daß der Effekt einseitig war, und daß auch eine scharfe Schattenwirkung eines Glasstreifens vorhanden war.

3. Schließlich wurde noch gelegentlich beobachtet, daß auch das Auftreffen von Ionen auf das Bleichlorid eine Reduktion desselben hervorrief. Allerdings konnte dieser Effekt nicht mit ebensolcher Deutlichkeit wie die übrigen festgestellt werden, da es nicht gelang, alle störenden Nebeneffekte mit völliger Sicherheit zu beseitigen. Wir haben die Vermutung, daß es sich vielleicht um eine reduzierende Wirkung der H_3-Ionen handeln könnte. Es gelang uns aber nicht, dies genau festzustellen, da die darauf abzielenden Versuche nicht eindeutig genug verliefen.

---

* In der Literatur schon erwähnt.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß bei den Versuchen zum Nachweis Wasserstoffatome diese im Anhang geschilderten Effekte sicher vermieden waren. Man erkannte dies auch ganz deutlich an dem auf S. 87 geschilderten Effekt.

Zusammenfassung. Aus unserer Kenntnis der Bandenspektren und aus Ionenstrahlanalysen-Versuchen ergeben sich zwei Hauptquellen der Wasserstoffdissoziation durch Elektronenstoß. Primäre Dissoziation oberhalb 10,8 und 14,5 Volt durch Elektronenanregung von Wasserstoffmolekülen, sekundäre Dissoziation durch chemische Reaktion des H_3-Ions.

Es wird die Bildung von Wasserstoffatomen durch den Stoß langsamer Elektronen experimentell bestimmt, sie setzt merklich etwa bei 11 bis 12 Volt ein und wird bei ungefähr 16 Volt sehr erheblich. Es wird weiter gezeigt, daß Ionen in der Tat eine H-Atombildung hervorrufen. Diese H-Atombildung ist sekundärer Natur. Auch unterhalb der Resonanzspannung des Wasserstoffs entstehen, wenn auch mit sehr geringer Ausbeute, H-Atome. Für die Wahrscheinlichkeit der direkten Dissoziation des H_2-Moleküls durch Kernschwingungsanregung ergibt sich als obere Grenze eine Dissoziation bei jedem 400 000 sten Zusammenstoß.

In dem Anhang werden einige Reaktionen, die zur Reduktion von Bleichlorid führen, beschrieben.

Zur Absorption der ultravioletten Strahlung in Ozon.

Von **A. Läuchli** in Zürich.

(Eingegangen am 7. Dezember 1928.)

Die genaue Kenntnis der Absorptionskoeffizienten für das ultraviolette Licht beim Durchgang durch Ozon ist im Gebiet von etwa $\lambda = 230$ bis 330 mμ von Bedeutung, da man sich aus der geringen in der Atmosphäre vorhandenen Ozonmenge das plötzliche Ende des Sonnenspektrums bei etwa $\lambda = 290$ mμ erklärt. Die Absorptionskoeffizienten für Ozon sind in dem angegebenen Wellenlängenbereich gemessen von E. Meyer*, Krüger und Moeller** und Fabry und Buisson***. Da jedoch zwischen den Ergebnissen dieser drei Arbeiten bedeutende Abweichungen bestehen, schien es erwünscht, die Messung unter sorgfältigster Beobachtung der Fehlerquellen nochmals durchzuführen. Notwendig war vor allem: genaueste Bestimmung sehr kleiner Ozonkonzentrationen und gute spektrale Reinheit.

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit wurden die Ozongehalte nach der Methode des Differentialozonometers, ähnlich wie sie von Warburg**** früher angewandt worden ist, bestimmt. Diese Methode erwies sich als sehr genau und besonders zweckmäßig. Zur Messung der Lichtintensitäten wurde eine photoelektrische Anordnung mit Röhrenverstärkung benutzt, die genau der von M. Schein† ausführlich beschriebenen entsprach, und welche die Messung so geringer Lichtintensitäten gestattete, daß die Reinheit der zur Absorptionsmessung benutzten Spektrallinien in folgenden vier Stufen verfeinert werden konnte:

1. Ausblendung der Spektrallinien durch einen Quarzmonochromator (Leiss);

2. Ausblendung der Spektrallinien durch einen Monochromator und Messung des im Spektralapparat zerstreuten Lichtes, um die Werte der Absorptionskoeffizienten zu korrigieren;

---

* E. Meyer, Ann. d. Phys. **12**, 849, 1903.
** F. Krüger und M. Moeller, Phys. ZS. **13**, 729, 1912.
*** Ch. Fabry und H. Buisson, Journ. de phys. **3**, 196, 1913.
**** E. Warburg, Ann. d. Phys. **9**, 781, 1902.
† M. Schein, ebenda **85**, 257, 1928.

3. Ausblendung der Spektrallinien durch zwei hintereinander aufgestellte Quarzmonochromatoren;

4. Benutzung der praktisch am besten monochromatischen Hg-Resonanzlinie 2536,7 Å zur Absorptionsmessung.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche, sowie ein Vergleich der Resultate mit denjenigen von Meyer, Krüger und Moeller und Fabry und Buisson ist im 3. Heft der Helvetica Physica Acta* gegeben. Hier seien im folgenden nur die neu gewonnenen Resultate mitgeteilt (Absorptionskoeffizient α definiert aus $J = J_0 10^{-\alpha d}$):

1. Messungen mit einem Monochromator ohne Berücksichtigung des Streulichts:

λ =	237,8	248,2	253,7	265,2	280,4	296,7	312,5	334,1 mμ
α =	69	120	148,6	106	45,0	6,9	0,96	0,13

2. Messungen mit einem Monochromator mit Berücksichtigung des Streulichts:

λ =	237,8	248,2	253,7	265,2	280,4	296,7	312,5	334,1 mμ
α =	100,5	145	149	111	46	6,9	0,96	0,07

Für das Gebiet von 237,8 bis 280,4 mμ, in welchem die Korrektur besonders eingreifend ist, ergaben:

3. Messungen mit zwei hintereinander aufgestellten Monochromatoren:

λ =	248,2	253,7	265,2	280,4 mμ **
α =	141	148,8	123	45,6

Wie die drei Zahlenreihen zeigen, macht die Berücksichtigung des gestreuten Lichtes (durch Korrektur oder durch die Messung mit zwei Monochromatoren) sich hauptsächlich für die Linien 248,2 und 265,2 mμ bemerkbar, bei welchen nämlich die Intensität des gestreuten Lichtes in der Umgebung der Linie einen beträchtlichen Bruchteil der Intensität der Linie selbst ausmachte. Andererseits erfahren die Absorptionskoeffizienten von so intensiven Linien wie 253,7 durch Korrektur oder Anwendung zweier Monochromatoren kaum eine Änderung. In dem ganzen Gebiet von 237,8 bis 334,1 mμ wären also nach den vorliegenden Messungen die besten Werte der Absorptionskoeffizienten die folgenden:

λ =	237,8	248,2	253,7	265,2	280,4	296,7	312,5	334,1 mμ
α =	100,5	141	149	123	45,6	6,9	0,96	0,07

---

* A. Läuchli, Helv. Phys. Acta **1**, 208, 1928.

** Für λ = 237,8 mμ reichte leider die Intensität zur Messung mit zwei Monochromatoren nicht aus.

4. Messungen mit dem Licht $\lambda = 2536{,}7$ Å.-E. einer Woodschen Resonanzlampe ergaben:

	α		
1.	156	ungekühltes	Resonanzgefäß
2.	146	„	„
3.	152	„	„
4.	144	„	„
5.	147	gekühltes	„
6.	149	„	„
7.	146	ungekühltes	„
8.	145	„	„
Mittelwert	147		

Der Abweichung des Mittelwertes $\alpha = 147$ für die Resonanzlinie gegenüber dem vorher gefundenen Wert $\alpha = 149$ für $\lambda = 253{,}7$ mμ darf man keine Bedeutung zumessen, da die Genauigkeit bei den Resonanzversuchen infolge geringerer Intensität und größerer Schwankungen der Meßanordnung gegenüber den anderen Messungen etwas zurücksteht. Wir dürfen hier vielmehr den Schluß ziehen, daß die weitere Monochromatisierung der Linie 253,7 mμ beim Übergang von zwei Monochromatoren zur Resonanzstrahlung keinen Einfluß mehr auf den Absorptionskoeffizienten ausgeübt hat.

Für den Wellenlängenbereich von etwa 280 bis 335 mμ, der für die atmosphärische Absorption von Bedeutung ist, lassen sich nach den vorliegenden Messungen die Absorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge durch die empirische Formel

$$\log \alpha = 16{,}74 - 0{,}0536\,\lambda \qquad (\lambda \text{ in m}\mu)$$

ausdrücken, während Fabry und Buisson für diesen Bereich gefunden haben:

$$\log \alpha = 17{,}58 - 0{,}0564\,\lambda \qquad (\lambda \text{ in m}\mu).$$

Herrn Prof. Dr. Edgar Meyer, der diese Arbeit angeregt und durch sein stetes Interesse gefördert hat, möchte ich auch an dieser Stelle aufrichtigst danken.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

Zur Quantenmechanik der Radioaktivität.

Von **J. Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 13. Dezember 1928.)

Es wird gezeigt, daß die zeitabhängige (unrelativistische) Schrödingergleichung eine quantenmechanische Beschreibung des α-Zerfalls ermöglicht. Allerdings müssen wir auf die Quadratintegrierbarkeit der Wellenfunktion verzichten, da die Amplitude der weglaufenden Welle im Unendlichen exponentiell zunimmt. Aus der Theorie folgt, daß für das α-Teilchen in dem radioaktiven Kern nur eine endliche Anzahl von diskreten Zuständen möglich ist. Die Eigenwerte sind komplex, der reelle Teil ist die (positive) Energie; die imaginäre Komponente des Eigenwertes bestimmt die Zerfallskonstante.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{h}{4\pi i}\left(\frac{8\pi^2}{h^2} U - \frac{1}{m}\Delta\right)\psi \tag{1}$$

(m = Masse, U = Potential)

kann durch

$$\psi = e^{-\frac{\lambda}{2}t - \frac{2\pi i E_0}{h}t} \cdot \psi_0(x, y, z) \tag{2}$$

befriedigt werden; λ bestimmt die Abklingung der Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi\tilde{\psi}$. (2) können wir schreiben:

$$\psi = e^{-\frac{2\pi i}{h}Et}\psi_0,$$

wo

$$E = E_0 + i\Delta = E_0 - \frac{ih}{4\pi}\lambda. \tag{3}$$

So haben wir die komplexen Eigenwerte der zeitunabhängigen Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0$$

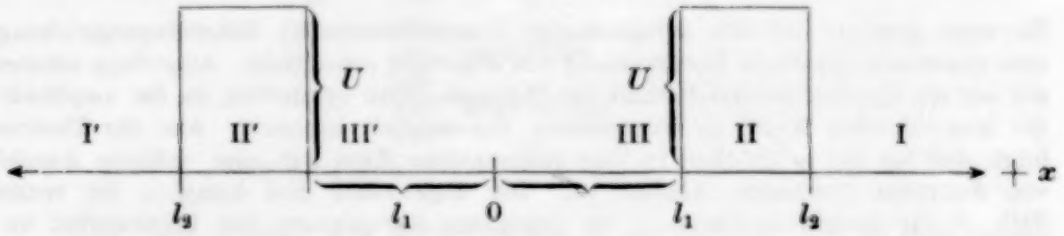
zu suchen *.

Im folgenden betrachten wir den eindimensionalen Fall; trotz dieser Einschränkung wird das Resultat für die radioaktiven Erscheinungen eine wohldefinierte physikalische Interpretation haben.

Die α-Teilchen haben bekanntlich kleinere Energiewerte als das Coulombpotential bei Kernabständen, für welche die Gültigkeit des Coulombgesetzes noch experimentell festgestellt ist. Es ist anzunehmen,

* Wie man im Rahmen dieser Formulierung eine als ob-Begründung für das Verfahren von G. Gamow (ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928) geben kann, darüber siehe einen anderen Artikel von mir in dieser Zeitschrift (im Erscheinen).

daß in kleineren Abständen das Coulombfeld durch eine starke Anziehungskraft (etwa infolge elektrischer Polarisation) aufgehoben wird. Die so entstandene Potentialschwelle schematisieren wir für das eindimensionale Problem folgendermaßen:



Betrachten wir zuerst die positive Seite der x-Achse. Im Gebiet I gilt:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k E \psi = 0, \qquad \left(k = \frac{8 \pi^2 m}{h^2}\right), \tag{4}$$

wo E komplex ist. Die Lösung von (4) ist:

$$\psi_I = e^{\alpha x}, \quad \text{wobei} \quad \alpha^2 = -kE, \quad \alpha = i \sqrt[+]{kE}, \tag{5}$$

dies bedeutet nach (2) eine weglaufende Welle, und da λ positiv sein soll, nimmt die Amplitude mit x exponentiell zu, aber mit der Zeit klingt sie überall exponentiell ab.

Für das Gebiet II gilt:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k(E - U)\psi = 0, \tag{6}$$

wo $U > E_0$. Die Lösung von (6) ist:

$$\psi_{II} = A e^{\beta x} + B e^{-\beta x},$$

mit $\beta^2 = k(U - E)$, $\beta = \sqrt[+]{k(U-E)}$. (Für α und β nehmen wir die positive Wurzel.)

Im Punkte $x = l_2$ haben wir die Randbedingungen zu erfüllen:

$$\left.\begin{aligned} A e^{\beta l_2} + B e^{-\beta l_2} &= e^{\alpha l_2}, \\ \beta (A e^{\beta l_2} - B e^{-\beta l_2}) &= \alpha e^{\alpha l_2}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Für III gilt wieder (4), jetzt müssen wir aber die Lösung in der allgemeinen Form nehmen:

$$\psi_{III} = C e^{\alpha x} + D e^{-\alpha x}. \tag{8}$$

C und D ergeben sich aus den Randbedingungen im Punkte $x = l_1$ (s. unten). — So haben wir für positive x-Werte eine nach x einmal stetig differentiierbare Funktion. Die zweite Ableitung ist in l_1 und l_2 unstetig

Spiegeln wir jetzt diesen Wellenzug auf die negative x-Achse, so haben wir für $x = 0$ noch die Randbedingung

$$\left.\frac{\partial \psi_{\mathrm{III}}}{\partial x}\right|_{x=0} = 0. \tag{9}$$

Dies fordert aber, daß in (8) $C = D$ sei. Es ist leicht zu zeigen, daß diese Bedingung bei $\lambda = 0$ nicht erfüllbar ist, weil (9) in diesem Falle den Randbedingungen in l_1 und l_2 widerspricht.

Wir sind also gezwungen anzunehmen, daß E komplex ist. So bedeutet $C = D$ die Bestimmungsgleichung für E. Nach Erfüllung der Bedingung (9) sind in III und III' auch die höheren Ableitungen von ψ stetig.

Die Randbedingung für $x = l_1$ wird also:

$$\left.\begin{aligned} C(e^{\alpha l_1} + e^{-\alpha l_1}) &= A e^{\beta l_1} + B e^{-\beta l_1}, \\ C\alpha(e^{\alpha l_1} - e^{-\alpha l_1}) &= \beta(A e^{\beta l_1} - B e^{-\beta l_1}). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Aus (7) folgt:

$$\left.\begin{aligned} 2\beta A e^{\beta l_2} &= (\beta + \alpha) e^{\alpha l_2}, \\ 2\beta B e^{-\beta l_2} &= (\beta - \alpha) e^{\alpha l_2}, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

aus (10):

$$\left.\begin{aligned} 2\beta A e^{\beta l_1} &= C(\beta + \alpha) e^{\alpha l_1} + C(\beta - \alpha) e^{-\alpha l_1}, \\ 2\beta B e^{-\beta l_1} &= C(\beta - \alpha) e^{\alpha l_1} + C(\beta + \alpha) e^{-\alpha l_1}, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

nach (11) und (12) ist:

$$\left.\begin{aligned} 2\beta A &= (\beta + \alpha) e^{l_2(\alpha - \beta)}, \\ 2\beta B &= (\beta - \alpha) e^{l_2(\alpha + \beta)}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} (\beta + \alpha) e^{l_2\alpha - (l_2 - l_1)\beta} &= C[(\beta + \alpha) e^{l_1\alpha} + (\beta - \alpha) e^{-l_1\alpha}], \\ (\beta - \alpha) e^{l_2\alpha + (l_2 - l_1)\beta} &= C[(\beta - \alpha) e^{l_1\alpha} + (\beta + \alpha) e^{-l_1\alpha}]. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Es ist für die reellen und imaginären Teile von α und β (da das imaginäre Glied von E klein ist gegen E_0) zu bemerken:

$$|R(\alpha)| \leqslant |J(\alpha)|, \quad |R(\beta)| \geqslant |J(\beta)|,$$

$R(\beta)$ ist positiv und

$$R(\beta) \geqslant |R(\alpha)|. \tag{15}$$

Infolge (15) ergibt sich für C die Näherung

$$C = \frac{\beta - \alpha}{2\beta} \cdot \frac{e^{l_2\alpha + (l_2 - l_1)\beta}}{e^{l_1\alpha} + e^{-l_1\alpha}}. \tag{16}$$

Wir multiplizieren die beiden Gleichungen (14):

$$(\beta^2 - \alpha^2) e^{2 l_2 \alpha} = C^2 [(\beta^2 - \alpha^2) e^{2 l_1 \alpha} + (\beta^2 - \alpha^2) e^{-2 l_1 \alpha} + 2(\beta^2 + \alpha^2)], \tag{17}$$

wir bilden daraus wieder eine Näherung, da hier die linke Seite gegen U^2 klein ist [s. (15) und (16)]:

$$(\beta^2 - \alpha^2)\,(e^{2l_1\alpha} + e^{-2l_1\alpha}) + 2\,(\alpha^2 + \beta^2) = 0.$$

Setzen wir die Werte $\beta^2 = k\,(U - E)$, $\alpha^2 = -\,k\,E$ ein:

$$U\left(1 + \frac{e^{2l_1\alpha} + e^{-2l_1\alpha}}{2}\right) = 2\,E, \tag{18}$$

und lassen wir den imaginären Teil von E weg, so haben wir für E_0 schon die gesuchte Bedingung. (18) ist in anderer Form:

$$\cos\left(l_1\sqrt{k\,E_0}\right) = \sqrt{\frac{E_0}{U}}. \tag{19}$$

Für $E_0 < U$ gibt es eine endliche Anzahl von Lösungen. Die Energiewerte nach (19) wachsen mit zunehmendem U und abnehmendem l_1. Die physikalische Interpretation für l_1 und U ist offensichtlich: l_1 muß den Grenzradius für die Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes bedeuten, U ist das Coulombfeld für den Grenzradius.

Wenden wir uns jetzt zur Berechnung der imaginären Komponenten der Eigenwerte.

Wir dividieren die Gleichungen (14):

$$\frac{\beta + \alpha}{\beta - \alpha}\,e^{-2(l_2 - l_1)\beta} = \frac{(\beta + \alpha)\,e^{l_1\alpha} + (\beta - \alpha)\,e^{-l_1\alpha}}{(\beta - \alpha)\,e^{l_1\alpha} + (\beta + \alpha)\,e^{-l_1\alpha}}. \tag{20}$$

Auf der linken Seite und im Nenner der rechten Seite setzen wir $E =$ reell; nur der Zähler der rechten Seite ist für Δ sehr empfindlich. Dieser Zähler ist:

$$2\left[\beta\cos\left(l_1\sqrt{k\,E}\right) + i\,\alpha\sin\left(l_1\sqrt{k\,E}\right)\right],$$

wenn wir darin cos und sin wieder reell nehmen; damit vernachlässigen wir im Zähler das reelle Glied [s. (19)]:

$$\beta\cos\left(l_1\sqrt{k\,E_0}\right) + i\,\alpha\sin\left(l_1\sqrt{k\,E_0}\right) = \beta\sqrt{\frac{E_0}{U}} + i\,\alpha\sqrt{\frac{U - E_0}{U}} \tag{21}$$

und

$$\beta = \sqrt{k\,(U - E_0 - i\,\Delta)} = \sqrt{k}\left(\sqrt{U - E_0} - i\,\frac{\Delta}{2\sqrt{U - E_0}}\right).$$

$$\alpha = i\sqrt{k\,(E_0 + i\,\Delta)} = \sqrt{k}\left(-\frac{\Delta}{2\sqrt{E_0}} + i\sqrt{E_0}\right).$$

(21) wird also:

$$-\,i\,\frac{\Delta}{2}\cdot\frac{\sqrt{\dfrac{E_0}{U - E_0}} + \sqrt{\dfrac{U - E_0}{E_0}}}{\sqrt{U}}\sqrt{k}.$$

Da wir in (20) nur den imaginären Teil zu nehmen haben und, wie gesagt, im Nenner der rechten Seite und auf der linken Seite $E = E_0$ setzen, so ergibt sich nach kurzer Rechnung für $\lambda = -\frac{4\pi}{h} A$:

$$\lambda = \frac{32\pi}{h} \cdot \frac{E_0^{3/2}(U - E_0)^{3/2}}{U^2} \cdot e^{-2(l_2 - l_1)\sqrt{k}\cdot\sqrt{U - E_0}} \tag{22}$$

Außer U und E_0 kommt hier auch $l_2 - l_1$ zum Vorschein. Für l_2 dürfen wir den Radius setzen, für den das Coulombpotential gleich E_0 ist, dann bedeutet $l_2 - l_1$ auch in dem allgemeinen dreidimensionalen Falle die Breite der Potentialschwelle. Soweit die eindimensionale Schematisierung des Problems berechtigt ist, soll (22) die empirische Geiger-Nuttallsche Beziehung zwischen E_0 und λ ersetzen.

Herrn E. Wigner danke ich herzlichst für gemeinsame Diskussionen über diese Arbeit.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hahn-Meitner.)

Über den Ersatz des Wasserdampfes in der Wilsonschen Nebelkammer bei Atomzertrümmerungsversuchen.

Von **K. Philipp** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 23. Dezember 1928.)

Es wird vorgeschlagen, bei Atomzertrümmerungsversuchen in der Wilsonschen Nebelkammer den Wasserdampf durch einen nicht wasserstoffhaltigen Dampf zu ersetzen. Die angestellten Versuche lassen Tetrachlorkohlenstoff als durchaus geeignet erscheinen.

Die Wilsonsche Nebelmethode ist für die Untersuchung von Korpuskularstrahlen von ständig steigender Bedeutung geworden. Insbesondere ist sie geeignet, uns in einfacher Weise ein objektives Bild von Vorgängen zu geben, die sich am Einzelteilchen oder an den mit ihm zusammengetroffenen Atomen abspielen. Man hat so z. B. die Folgen eines Zusammenstoßes eines α-Teilchens mit einem H- oder N-Atom sichtbar machen und prüfen können, ob der Stoß elastisch oder unelastisch verlaufen ist, und ob er zu einer Zertrümmerung des gestoßenen Atoms geführt hat. In letzter Zeit hat R. Holoubek* die Wilsonsche Nebelmethode zum Nachweis der Zertrümmerbarkeit verschiedener Elemente in einer Anordnung verwandt, bei der nur die Atomtrümmer (H-Teilchen), aber nicht mehr die Vorgänge bei den Zusammenstößen selbst sichtbar gemacht werden. Bei diesen Versuchen mußten besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden, um natürliche H-Strahlen aus dem Wasserdampf auszuschließen, da auch hier, wie bisher stets üblich gewesen ist, als nebelbildende Substanz Wasserdampf verwandt worden ist. Es erscheint mir daher als methodischer Vorteil, den Wasserdampf durch einen anderen nicht wasserstoffhaltigen Dampf zu ersetzen. Bei den von mir angestellten Versuchen mit α-Strahlen erwies sich Tetrachlorkohlenstoff als durchaus geeigneter Ersatz des Wasserdampfes. Um die in unserem Institut üblichen Anordnungen** verwenden zu können, wurde die bei Wasserdampf verwendete Gelatine durch Rohgummi ersetzt. Gummi quillt nämlich außerordentlich stark in CCl_4, so daß man sich sehr leicht Gummilösungen beliebiger Konzentration herstellen kann.

* R. Holoubek, ZS. f. Phys. **42**, 704, 1927.

** L. Meitner und K. Freitag, ebenda **37**, 481, 1926.

Die Gummilösung bringt man wie sonst die Gelatinelösung auf den Boden des Kolbens und auf die obere Glasplatte und läßt sie so weit eintrocknen, daß man eine feste Gummischicht erhält, die aber bei der Expansion noch leicht den CCl_4-Dampf abgibt. Die Gummilösung hat vor der Gelatine den Vorteil, daß sie nicht verdirbt, stets regenerierbar ist, und daß sie den CCl_4-Dampf sehr rasch wieder aufnimmt. Man erhält daher nicht, wie bei der Gelatine so häufig, eine störende Ausscheidung von Tröpfchen auf Apparateteilen in der Kammer. Ebenso bilden sich keine Flüssigkeitshäutchen. Dies ist natürlich von großer Bedeutung für die Anwendung bei Atomzertrümmerungsversuchen. Man wird aber auch für genaue Reichweitemessungen nach der Wilsonmethode, bei der sich bisher die nicht völlig vermeidbaren Wasserhäute auf dem Präparat sehr störend bemerkbar gemacht haben*, CCl_4 verwenden können. Etwas unangenehm ist, daß das Gas-Dampfgemisch Luft-CCl_4 ein ziemlich hohes Expansionsverhältnis (1,89) erfordert. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit**, in der auf den Inhalt dieser Notiz bereits Bezug genommen ist, weist L. Meitner darauf hin, daß man mit kleinerem Expansionsverhältnis arbeiten kann, wenn man statt Luft Argon verwendet. Die bisherigen Vorversuche haben dies auch bestätigt. Für Argon braucht man nur ein um etwa 11 % kleineres Expansionsverhältnis als für Luft.

Die erhaltenen α-Strahlbahnen waren gut und scharf ausgebildet und sprechen durchaus für die Eignung des CCl_4-Dampfes für Atomzertrümmerungsversuche. Die Anwendung der Methode in dieser Richtung ist im Gange.

Berlin-Dahlem, den 21. Dezember 1928.

---

* L. Meitner und K. Freitag, ZS. f. Phys. **37**, 481, 1926 und M. v. Laue und L. Meitner, ebenda **41**, 397, 1927.

** L. Meitner, ZS. f. phys. Chem. (A) **139** (Haber-Band), 717, 1928.

Über Hysterese-Erscheinungen in physikalisch-chemischen Systemen.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh (Pa).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1928.)

Es wird darauf hingewiesen, daß der Zustand eines jeden physikalisch-chemischen Systems, welches mehrere Gleichgewichtszustände bei vorgeschriebenen äußeren Bedingungen hat, von der Vorgeschichte des Systems abhängt. Mit dem Auftreten dieser „Hysterese" ist ferner eine andere Eigenschaft solcher Systeme verknüpft, nämlich die, daß der Zustand des Systems nicht nur vom Wege abhängt, welchem die äußeren Bedingungen folgen, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher dieser Weg durchlaufen wird.

Hysterese-Erscheinungen sind besonders im Gebiete des Magnetismus und der Plastizität Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Betrachtet man die theoretischen Ausführungen näher, welche diesbezüglich gemacht worden sind, so sieht man, daß sowohl im Gebiete des Magnetismus* wie auch in demjenigen der Plastizität** die Erklärung der entsprechenden Erscheinungen von der Annahme von Vieldeutigkeiten gewisser Funktionen, eventuell von der Anwesenheit von zwei oder mehreren Gleichgewichtslagen der betreffendenden Massenpunkte herrührt.

Verstehen wir unter Hysterese im allgemeinen die Erscheinung, daß der Zustand eines gewissen physikalisch-chemischen Systems durch die momentanen Werte der Parameter, welche die äußeren Bedingungen, denen das System unterworfen ist, festlegen, nicht eindeutig bestimmt ist, sondern noch davon abhängt, welche Werte diese Parameter zu vorhergegangenen Zeiten hatten, so können wir sagen, daß jedesmal, wenn wir es mit einem System zu tun haben, welches mehrere relativ stabile Gleichgewichtszustände unter vorgeschriebenen konstanten äußeren Bedingungen annehmen kann, solch ein System Hysterese aufweisen wird. Dabei ist es ganz gleichgültig, was für ein physikalisch-chemisches System wir betrachten, und welches die Natur der äußeren Bedingungen ist. Es kann z. B. ein rein mechanisches System sein, dessen Zustand durch die Koordinaten gewisser Massenpunkte gegeben ist, und für welches als äußere Bedingung die an das System angreifenden äußeren Kräfte gelten. Oder aber, es kann sich um ein thermodynamisches Gleichgewichtssystem handeln, bei welchem der Zustand etwa durch die relativen Konzentrationen von gewissen Stoffen beschrieben wird, und für welches als äußere Bedingungen der

* Vgl. etwa. R. Gans, Gött. Nachr. 1911, S. 118—164. Ferner A. Ewing, Proc. Roy. Soc. Edinburg **42**, 97, 1922.

** L. Prandtl, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **8**, 85, 1928.

Druck, die Temperatur und noch vielleicht die Konzentrationen gewisser „äußerer" Stoffe auftreten.

In der Tat, schon der Umstand, daß das System bei festgehaltenen äußeren Bedingungen mehrerer Gleichgewichtszustände fähig ist, zeigt, daß diese äußeren Bedingungen den Zustand des Systems nicht eindeutig festlegen. Befindet sich das System bei gegebenen äußeren Bedingungen in irgendwelchem der möglichen Gleichgewichtszustände, so wird bei Einwirkung einer genügend kleinen Störung, welche sich ja als Veränderung der äußeren Bedingungen kundgibt, das Gleichgewicht etwas verschoben; es stellt sich aber nach Entfernung der Störung wieder derselbe Gleichgewichtszustand ein. War indessen die Störung groß genug, so kann das System in einen anderen Gleichgewichtszustand versetzt werden, und es verharrt dort auch nach Entfernung der Störung, also nach Rückkehr der ursprünglichen äußeren Bedingungen. Um es wieder in den ursprünglichen Zustand zu bringen, bedarf es jetzt einer Störung in entgegengesetzter Richtung. Eine Störung, welche das System aus dem Gleichgewichtszustande A in den Gleichgewichtszustand B überführt, wird entweder das gleiche System aus dem Zustande C in irgend einen anderen Zustand, etwa D, versetzen, oder aber gar nicht ausreichen, das System aus dem Zustande C zu entfernen, je nach der relativen Stabilität der betreffenden Gleichgewichtszustände. Der momentane Zustand des Systems hängt also nicht nur von der Vorgeschichte der äußeren Bedingungen, sondern auch von der Vorgeschichte des Systems selbst ab.

Mathematisch kann man das Gesagte so ausdrücken:

Es seien $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_n$ die Größen, welche den Zustand des Systems beschreiben, und $\eta_1, \eta_2, \ldots \eta_m$ diejenigen Größen, welche die äußeren Bedingungen festlegen. Der Gleichgewichtszustand wird durch das Minimum einer bestimmten Funktion, welche wir ganz allgemein „Gleichgewichtsfunktion" nennen wollen, bestimmt (z. B. potentielle Energie bei mechanischen Systemen; freie Energie oder Entropie mit negativen Vorzeichen in der Thermodynamik). Diese Funktion G ist also eine Funktion der λ_i und der η_k, und der Gleichgewichtszustand bestimmt sich aus den n Gleichungen

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda_i} = 0, \tag{1}$$

welche die zugehörigen λ_i bei gegebenen η_k festlegen. Die Stabilität des Zustandes fordert ferner, daß

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \lambda_i \partial \lambda_l} \gtrless 0 \tag{2}$$

ist, wobei im Falle des Gleichheitszeichens entsprechende Ungleichungen für die höheren Ableitungen gelten müssen.

Haben die Gleichungen (1) s Lösungssysteme

$$\left.\begin{array}{l} \lambda_1^1,\ \lambda_2^1,\ \ldots\ \lambda_n^1 \\ \lambda_1^2,\ \lambda_2^2,\ \ldots\ \lambda_n^2 \\ \ldots\ldots\ldots \\ \lambda_1^s,\ \lambda_2^s,\ \ldots\ \lambda_n^s \end{array}\right\} \tag{3}$$

welche den Nebenbedingungen (2) genügen, so hat die von den η_k als Parametern abhängende Hyperfläche

$$\lambda_0 = G(\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_n, \eta_1, \eta_2, \ldots \eta_m) \tag{4}$$

im $n+1$ dimensionalen Raume mit den Koordinaten λ_i relative Minima für die Werte (3) der Koordinaten.

Verändern sich nun die Parameter η_k stetig in irgendwelcher beliebigen Weise, so deformiert sich die Hyperfläche (4), indem nicht nur die Koordinaten (3), welche den Minima entsprechen, sich in bestimmter

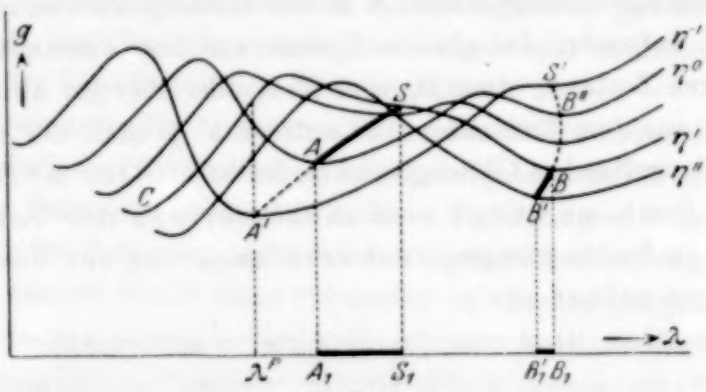


Fig. 1.

Weise verändern, sondern die Minima selbst eventuell mehr oder weniger ausgeprägt werden und die entsprechenden Werte λ_0 sich verändern. Für den eindimensionalen Fall ist der Sachverhalt in Fig. 1 dargestellt.

Befindet sich das System für den Wert η^0 des Parameters in der Gleichgewichtslage A, und verändert sich η von η^0 bis η', so durchläuft das dem Gleichgewicht entsprechende λ_i den Weg $A_1 S_1$.

Solange aber die Bedingung (2) erfüllt ist, bleibt die gesamte Veränderung des Systems reversibel, denn es durchläuft lauter stabile Gleichgewichtszustände. Beim Verschieben der Minima von λ_0 werden aber auch die Werte der zweiten Ableitungen $\dfrac{\partial^2 G}{\partial \lambda_i \partial \lambda_l}$ und der höheren Ableitungen sich verändern, und es kann nun eintreten, daß für ein be-

stimmtes Wertsystem der η_k eine der Größen negativ wird, daß also eines der Minima der Hyperfläche sich allmählich zu einem Sattelpunkte deformiert. Befindet sich das System für bestimmte Werte η_k^0 in einem Gleichgewichte, welches einem der möglichen Minima A von λ_0 entspricht, und werden die η_k so verändert, daß sie die Werte η_k' annehmen, für welche eben dieses Minimum zum Sattelwerte wird, so „klappt" das System beim Erreichen dieses Wertsystems η_k' in einen nächsten Gleichgewichtszustand B „um" (Fig. 1). Dabei muß aber betont werden, daß sowohl ein „Umklappen nach vorn" (Fig. 1) wie auch „nach hinten" (Fig. 2) möglich ist.

Bei weiterer Veränderung von η_k in derselben Richtung, also in Fig. 1 und 2 von η' bis η'', durchläuft jetzt das System die Gleichgewichtskonfigurationen längs der Kurve $B_1 B_1'$.

In jedem Falle aber erfolgt das „Umklappen" sprunghaft und irreversibel. Durchlaufen die η_k wieder dieselben Werte, aber in um-

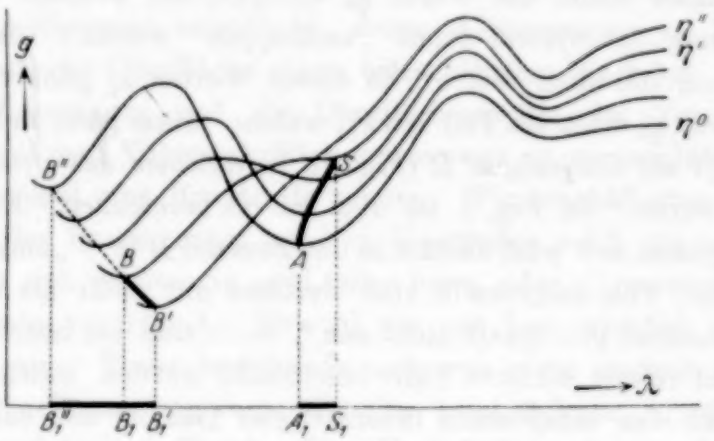


Fig. 2.

gekehrter Reihenfolge, so ist jetzt der Zustand des Systems in Abhängigkeit von η durch die Kurve $B' B''$ dargestellt. Kommen die η_k wieder zu den ursprünglichen Werten η_k^0 zurück, so verharrt doch das System in der neuen Gleichgewichtslage, und es bedarf einer neuen Störung in der entgegengesetzten Richtung η^{-1}, damit das System wieder in A „umklappt", um dann bei Wiederholung der Reihenfolge η_k^{-1}, η_k^0, η_k^1 abermals den „Weg" $A' A S$ zu durchlaufen. Es kann aber auch unter Umständen geschehen, daß es keine Veränderung der η_k gibt, welche das System aus B nach A zurückbringen werden.

Das Wichtige bei dem hier betrachteten Vorgange ist aber noch der Umstand, daß der Zustand des Systems nicht nur von den früher herrschenden Werten der äußeren Parameter η_k abhängt, sondern auch von

der Geschwindigkeit, mit welcher sich diese Parameter verändern. Wir haben bisweilen von der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes abgesehen. Es muß aber immer im Auge behalten werden, daß bei Veränderung der äußeren Bedingungen η_k das System immer einer gewissen endlichen Zeit bedarf, um sich in den neuen, den veränderten äußeren Bedingungen entsprechenden Gleichgewichtszustand einzustellen.

Erfolgt nun die Veränderung der äußeren Bedingungen η_k sehr langsam im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes, so spielt sich alles so wie oben betrachtet ab. In jedem Augenblick ist das System in dem den momentan gegebenen η_k und dem Ausgangszustand entsprechenden Gleichgewicht. Verändern sich aber die η_k sehr schnell, so geschieht folgendes (Fig. 1):

Es befinde sich das System ursprünglich im Zustande A', so daß es bei langsamer Veränderung des η_k die Kurve $A'S$ durchlaufen würde. Die η_k haben schon die Werte η_k' erreicht, bei welchen bei langsamer Veränderung das System schon „umklappen" würde. Die λ_i haben indessen noch die alten Werte. Zu diesen Werten λ_i^p gehört aber bei dem Wertsystem η_k' solch ein Teil von λ_0, welcher einem ganz anderen Minimum näher liegt als demjenigen B (Fig. 1), in welchem das System sonst umklappen würde. In Fig. 1 ist dies mit C bezeichnet. Es leuchtet ein daß das System sich jetzt anstatt in den Zustand B in C „umklappen" wird.

In der Thermodynamik sind Systeme mit mehr als einem Gleichgewichtszustand prinzipiell nicht neu*, doch sind die bisherigen Betrachtungen auf relativ einfache Fälle beschränkt worden, welche auch labilen Gleichgewichten entsprechen (übersättigter Dampf) und daher ausnahmsweise vorkommen.

In der nachfolgenden Arbeit werden wir Systeme kennenlernen, bei welchen das Vorkommen von einer großen Zahl von Gleichgewichtszuständen wohl als Regel gelten darf, und auf welche daher besonders unsere Betrachtungen anwendbar sind**.

East Pittsburg (Pa.), Research Department, Westinghouse Electric and Manufacturing Co., Oktober 1928.

---

* M. Planck, Thermodynamik. 5. Aufl. 1917. S. 139—140.

** Vielleicht dürfte erwähnt werden, daß die Erscheinungen der Abhängigkeit des Zustandes eines Systems von der Vorgeschichte sowie dessen Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Veränderung der äußeren Bedingungen für biologische Probleme von besonderem Interesse sein werden.

Über Gleichgewichte und Reaktionen in Systemen mit sehr großer spezifischer Oberfläche.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1928.)

Es werden die Ergebnisse der vorhergehenden Arbeiten ergänzt und einheitlich behandelt. Es wird ferner gezeigt, daß bei beliebig gestalteten Systemen, bei welchen die Oberflächenenergie nicht zu vernachlässigen ist, die von der gewöhnlichen Phasenlehre geforderte Einschränkung der Zahl der Phasen nicht besteht. Es werden verschiedene allgemeine Eigenschaften solcher Systeme untersucht. Besonders beachtenswert erscheint der Fall, daß das System mehrere Gleichgewichtskonstitutionen hat und daher Hysteresiserscheinungen zeigt. — Zusammenfassung am Schluß.

I.

In einer Reihe vorhergehender Abhandlungen* haben wir flüssige tropfenförmige Systeme untersucht, deren Abmessungen so klein sind, daß die spezifische Oberfläche einen beträchtlichen Wert hat und daher die Oberflächenenergie und die Oberflächenkräfte im Vergleich mit Volumenenergie und Volumenkräften keineswegs zu vernachlässigen sind, ja sogar manchmal eine Hauptrolle spielen. Wir beschäftigten uns dabei speziell mit der Frage, unter welchen Umständen solch ein mikroskopischer Tropfen sich spontan in zwei teilen kann, oder allgemeiner, spontan seine Oberfläche vergrößert. Obwohl wir uns hauptsächlich auf einfach gebaute, aus einer Phase bestehende und von einer einfach zusammenhängenden Oberfläche begrenzte Tropfen beschränkten, erwähnten wir bereits die zweiphasigen Tropfen (l. c. II, S. 526) und betrachteten kurz in l. c. III schaumartige Strukturen mit beliebig komplizierten, mehrfach zusammenhängenden Oberflächen.

Zweck vorliegender Arbeit ist, die allgemeinen Eigenschaften solcher Systeme mit stark ausgeprägter Flächenenergie zu untersuchen, ohne spezielle Annahmen über deren Gestalt zu machen. Es wird dabei sich sowohl um rein statische Gleichgewichtsfragen handeln, wie auch um den Verlauf der „Entwicklung" solcher Systeme, wenn die Masse der sie konstituierenden Stoffe durch irgendwelche Zufuhr von außen wächst.

1. Obwohl der eigentliche Chemismus dieser Zufuhr für die physikalischen Eigenschaften und die Beschaffenheit des Systems bei weiterem

---

* ZS. f. Phys. **46**, 568, 1928; **48**, 513, 1928; **51**, 571, 1928. Zitiert entsprechend als l. c. I, II und III.

ziemlich gleichgültig ist, werden wir jedoch einige allgemeine Betrachtungen über die hier hauptsächlich in Betracht kommenden Reaktionsarten machen.

Das zu betrachtende System denken wir uns fortwährend als flüssig und als in ein äußeres Medium, welches ebenfalls flüssig ist, eingebettet.

Die in Betracht kommenden Reaktionen, durch welche die Masse des Systems vergrößert wird, können nun in zwei große Hauptklassen eingeteilt werden.

Erstens können sich die Stoffe, welche zum Aufbau des Systems dienen, einfach aus der umgebenden äußeren Flüssigkeit ausscheiden und sich an das System anlagern. Es kann sowohl dann ein gegebenes System weiter wachsen, als auch neue Systeme sich in der umgebenden Flüssigkeit ausbilden. Im Falle eines festen Systems ist das Kristallwachstum in einer Lösung das typische Beispiel. Für flüssige Systeme, welche hier allein in Betracht kommen, konnte man etwa die Herstellung einer Quecksilberemulsion mittels Reduktion des Hg aus einer Lösung von $HgCl$ in flüssigem NH_3 durch Einwirkung von kupferroter Natriumammoniumlösung oder andere ähnliche Reaktionen erwähnen*.

Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von neuen Systemen und diejenige des Anwachsens der schon existierenden wird allgemein verschieden sein können. Die Ausscheidung des das System konstituierenden Stoffes kann etwa durch die Kontaktkatalyse an der Oberfläche des Systems stark beschleunigt werden. Wegen dieser autokatalytischen Wirkung werden sich die betreffenden Stoffe überwiegend an der Oberfläche des Systems ausscheiden, neue Systeme dagegen ziemlich selten entstehen.

In dieser Weise finden wir einen allmählichen Übergang zu der zweiten Gruppe von Reaktionen, bei welchen die Bildung eines Stoffes nur dann geschieht, wenn der betreffende Stoff schon vorhanden ist. Solche Reaktionen sind der Chemie prinzipiell nicht unbekannt.

So erwähnt E. Giglio-Tos** folgende Reaktionen, welche diese Eigenschaft haben:

Wird der Essigsäure Phosphorchlorid zugeführt, so zersetzt sich die Essigsäure, und es entstehen Acetatchlorid, Phosphoroxychlorid und Salzsäure nach der Gleichung:

$$CH_3.COOH + PCl_5 = CH_3.COCl + PCl_3O + HCl. \qquad (1)$$

* Vgl. etwa Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem., Bd. V, Abt. 2, S. 353. Heidelberg 1914.

** Les problèmes de la vie, Vol. I, S. 17. Turin 1903.

Wirkt nun weiter auf das Acetylchlorür Zinkäthyl ein, so entstehen Methyläthylketon und Zinkchlorür:

$$2\,CH_3.COCl + CH_3.CH_2.Zn.CH_2.CH_3 = 2\,CH_3.CH_2.CO.CH_3 + ZnCl_2, \quad (2)$$

und endlich wird durch die Oxydation die Molekel des Methyläthylketons in zwei Essigsäuremoleküle gespaltet:

$$CH_3.CH_2.CO.CH_3 + 3\,O = 2\,CH_3.COOH. \quad (3)$$

Faßt man die Gleichungen (1), (2) und (3) zusammen, so sehen wir, daß als Resultat der betrachteten Reaktionskette aus einer Essigsäuremolekel zwei entstanden sind. Die zweite Molekel ist aus den Elementen aufgebaut, welche in den zugeführten Stoffen enthalten sind. Wäre aber Essigsäure schon von vornherein nicht vorhanden, so würde die Reaktion gar nicht ablaufen.

Auf ähnliche Reaktionen weist V. Haecker im Gebiet der Benzolderivate hin*.

Auch finden wir Ähnliches bei Aminosäuren und Polypeptiden, was vielleicht in Hinsicht auf die biologischen Anwendungen besonders wichtig ist. So entsteht aus Glycin Glycilglycin nach den Gleichungen**:

$$\boxed{NH_2.CH_2.COOH} + Cl.CH_2.COCl = \underline{Cl.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH} + HCl, \quad (4)$$

$$\underline{Cl.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH} + NH_3 = \underline{\underline{NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH}} + HCl, \quad (5)$$

und weiter entstehen durch Hydrolyse des Glycinglycils zwei Molekeln Glycin nach der Gleichung:

$$\underline{\underline{NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH}} + H_2O = 2\,\boxed{NH_2.CH_2.COOH}. \quad (6)$$

2. Nun ist allerdings das Vorhandensein einer derartigen Reaktion noch keineswegs genügend, damit sich in der umgebenden Flüssigkeit ein System von der von uns betrachteten Art ausbildet. Dazu müssen vielmehr noch folgende Bedingungen erfüllt sein:

Erstens muß der sich bildende Stoff (Essigsäure im ersten Beispiel, Glycin im zweiten) oder allgemeiner die sich bildenden Stoffe (denn es

---

* Siehe L. Rhumbler, Methodik der Nachahmung von Lebenserscheinungen durch physikalische Konstellationen, S. 223 in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.

** Vgl. etwa C. Moureu, Fundamental Principles of Organic Chemistry, S. 317. London, Bell & Sons, Ltd., 1921.

kann deren mehrere geben), welche wir hier der Kürze halber *G*-Stoffe (Grundstoffe) nennen wollen, entweder in der umgebenden Flüssigkeit unlöslich sein, oder aber, im entgegengesetzten Falle, von einer semipermeablen Membran umhüllt sein, welche zwar die von außen her zuzuführenden Stoffe durchläßt, nicht aber die *G*-Stoffe.

Diese semipermeable Membran muß selbst als Resultat einer der Reaktionen der Reaktionskette gebildet werden.

Zweitens müssen alle für die Reaktion nötigen, von außen her zuzuführenden Stoffe, welche wir *R*-Stoffe (Rohstoffe) nennen wollen, in der umgebenden Flüssigkeit löslich sein. Die Rohstoffe des ersten Beispiels sind PCl_5, $CH_3.CH_2.Zn.CH_2.CH_3$ und O; im zweiten Beispiel sind es $Cl.CH_2.COCl$, NH_3 und H_2O. Ferner müssen diese *R*-Stoffe im Lösungsmittel nicht miteinander direkt, d. h. in Abwesenheit der *G*-Stoffe, reagieren.

Drittens müssen alle Reaktionen der Reaktionskette bei der nämlichen Temperatur, Druck und anderen äußeren Bedingungen, verlaufen.

Bezeichnen wir diejenigen Stoffe, welche als Produkt einer Reaktion der Kette entstehen, um an der nächsten Reaktion teilzunehmen (z. B. Acetylchlorür und Methyläthylketon), als *Z*-Stoffe (Zwischenstoffe) und diejenigen, welche als Produkt der Reaktion entstehen, weiter aber an keiner Reaktion teilnehmen, als *N*-Stoffe (Nebenstoffe) [ZnCl in (2), HCl in (4) und (5)], so können wir noch die vierte Bedingung hinzufügen.

Viertens dürfen die *N*-Stoffe nicht auf die Reaktionen hemmend wirken. Die *N*- und *Z*-Stoffe können auch miteinander reagieren, sofern deren Reaktionsprodukte keine störenden Wirkungen auf die Hauptreaktionsfolge oder gar auf die *G*-Stoffe ausüben.

Das einfachste Reaktionssystem der betrachteten Art kann schematisch so dargestellt werden:

$$\left.\begin{aligned} G + R_1 &= Z + N_1, \\ Z + R_2 &= G + N_2. \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

Es kann natürlich eine ganze Kette solcher Reaktionen ablaufen.

Was die Einzelheiten der Struktur und Bildung des Systems anbetrifft, so können hier die verschiedensten Möglichkeiten vorkommen. Sind z. B. die *G*-Stoffe in der umgebenden Flüssigkeit unlöslich, so kann folgendes eintreten:

Entweder sind die *R*- und *Z*-Stoffe in den *G*-Stoffen löslich oder nicht. Im ersten Falle geht die Reaktionsfolge im ganzen Volumen des Systems vor sich, im zweiten Falle nur an der Oberfläche. Sind dabei

die *Z*-Stoffe in der umgebenden Flüssigkeit löslich, so kann ein Teil derselben aus dem System hinausdiffundieren und nach der zweiten Gleichung (7) zur Entstehung neuer Systeme an anderen Orten außerhalb des betrachteten Systems, durch Bildung von *G*-Stoffen, Anlaß geben. Was die *N*-Stoffe anbetrifft, so können diese entweder ganz unlöslich oder nur in den *G*-Stoffen löslich sein. In beiden Fällen gehören sie dann zu den das System konstituierenden Stoffen. Oder aber es können die *N*-Stoffe in der umgebenden Flüssigkeit viel stärker löslich sein als in den *G*-Stoffen. Dann diffundieren sie ständig nach außen.

Sind dagegen die *G*-Stoffe selbst in der umgebenden Flüssigkeit löslich, so bedarf es einer semipermeablen Membran, welche entweder aus *N*- oder auch aus *Z*-Stoffen gebildet werden kann. Im letzten Falle nimmt sie auch an den Reaktionen teil. Für die *Z*-Stoffe kann die Membran entweder permeabel sein oder nicht. Im ersten Falle können, wie oben, außerhalb die Systems, unter Umständen aus den hinausdiffundierenden Stoffen (*Z*-Stoffen), neue Systeme entstehen. Ist die Membran für die *N*-Stoffe undurchlässig, so gehören diese ganz dem System. Im entgegengesetzten Falle können sie, wenn in der äußeren Flüssigkeit löslich, hinausdiffundieren. Es bestehe z. B. das System aus zwei ineinandergekapselten Tropfen (vgl. l. c. II, S. 526), von denen jeder von einer semipermeablen Membran umhüllt ist, und es enthalte der innere Tropfen die *G*-Stoffe, für welche die innere Membran undurchlässig sei. Sie sei auch für die *Z*-Stoffe undurchlässig, wohl aber durchlässig für die *N*-Stoffe. Die äußere Membran sei dagegen für die *N*-Stoffe undurchlässig. Beide Membranen müssen offenbar, damit die Reaktionen und das Wachstum des Tropfens überhaupt möglich seien, für alle *R*-Stoffe durchlässig sein. Der innere Tropfen besteht dann aus *G*- und *Z*-Stoffen, der äußere aus *N*-Stoffen. Werden irgendwie durch äußere Einwirkung die beiden Tropfen mechanisch getrennt, so gehen die Reaktionen (7) in dem „inneren" Tropfen weiter, die *N*-Stoffe bilden sich, und der Tropfen umhüllt sich wieder mit der zweiten, aus *N*-Stoffen bestehenden Phase. Die „*N*-Phase" bleibt dagegen inert und ist zu einer Herstellung des vollständigen „Zweiphasensystems" unfähig.

Bevor wir zur Behandlung von ganz beliebigen Systemen übergehen, wollen wir noch etwas bei dem Falle von solchen mit einfach zusammenhängenden Grenzflächen verweilen. Als Grenzfläche bezeichnen wir nicht nur diejenige des Systems gegen die umgebende Flüssigkeit, sondern auch eine jede im System sich ausbildende Fläche, entweder zwischen zwei verschiedenen Phasen oder auch zwischen zwei Raumelementen

derselben Phase (Schaum; vgl. l. c. III, Anmerkung bei der Korrektur). Wir betrachten also nach unserer früheren Terminologie einfache Tropfen, welche nur aus einer Volumenphase bestehen. Da gemäß l. c. III im allgemeinen Falle die Oberfläche der Sitz einer noch selbständigen „Flächenphase" ist, so sind die Systeme, auf welche wir zuerst unsere Aufmerksamkeit lenken wollen, eigentlich zweiphasig.

Sind nun die Geschwindigkeiten der Reaktionen, welche das Wachstum der Systeme verursachen, sehr klein im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem Volumen und der Flächenphase, so können wir, wie wir es in l. c. III machten, das System in jedem Augenblick als abgeschlossen, durch die jeweiligen Massen der Komponenten charakterisiert, betrachten. Diese Einschränkung ist eine grundsätzliche, kann aber zurzeit kaum umgangen werden, da die Kompliziertheit des allgemeinen Falles wohl noch nicht eine allgemeine Untersuchung desselben erlaubt. An dieser Einschränkung werden wir auch hier bei allen folgenden Ausführungen festhalten.

Die unter diesen Umständen zu ziehenden Folgerungen sind in l. c. III eingehend untersucht worden. Wir haben dort die möglichen Fälle einzeln behandelt und die Bedingungen untersucht, unter welchen der anwachsende Tropfen sich im Laufe der Zeit nicht nur strecken wird, sondern sich auch tatsächlich in zwei Tropfen teilt. Wir wollen hier nur noch auf die in l. c. III, S. 582 gemachte Bemerkung, daß stets eine Tendenz zur Teilung in zwei gleiche Teile besteht, etwas näher eingehen. Die Behauptung folgt aus den in l. c. gemachten Überlegungen, daß an Stellen mittlerer positiver Krümmung in diesem Falle ein der mittleren Krümmung proportionaler Kapillarzug vorhanden ist. Geht die in l. c. III, S. 582 besprochene Einschnürung so fort, daß sich zwei ungleiche Teile auszubilden streben, so wird der Kapillarzug auf dem kleineren Teile größer sein. Die Kraftverteilung in diesem Falle ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Man sieht sofort ein, daß eine Tendenz zum Ausgleich der Teile beiderseits der Einschnürung besteht.

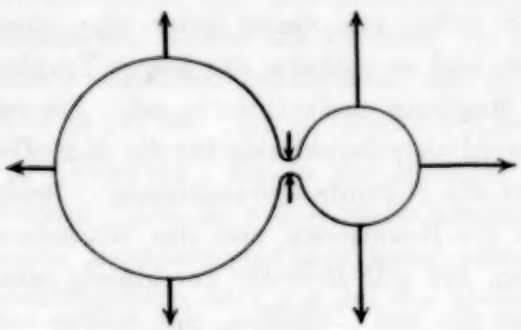


Fig. 1.

Im allgemeinen Falle sind nicht nur die G-Stoffe, sondern natürlich auch die im Tropfen vorhandenen R-, Z- und N-Stoffe zu dem System

mitzuzählen. Geht das Wachstum des Tropfens, wie angenommen, sehr langsam fort, so besteht für die hineindiffundierenden und im Tropfen sich umsetzenden R-Stoffe, sowie auch für die im Tropfen entstehenden und eventuell hinausdiffundierenden N- oder gar auch Z-Stoffe, ein quasistationärer Diffusionszustand (l. c. II, § 2).

Diejenigen Stoffe, welche im Tropfen gebildet werden und nach außen nicht diffundieren, bezeichnen wir als „innere" Stoffe. Zu diesen gehören vor allem die G-Stoffe, allgemein auch die Z-Stoffe und eventuell einige oder alle der N-Stoffe. Die hinein- oder hinausdiffundierenden Stoffe nennen wir „äußere".

Damit die Volumenphase des Tropfens homogen wird, müssen die inneren Diffusionskoeffizienten der äußeren Stoffe in den inneren Stoffen, d. h. die Konstanten k_i der betreffenden Diffusionsgleichung:

$$k_i \nabla n_i = \frac{\partial n_i}{\partial t} \tag{8}$$

(wo n_i die Konzentration eines der R_i-, Z_i- oder N_i-Stoffe ist) groß sein im Vergleich mit den äußeren Diffusionskoeffizienten h_i, welche in die Randbedingung eingehen:

$$\frac{\partial n_i}{\partial \nu} = \frac{h_i}{k_i}(n_i - n_{0i}) \qquad [\nu = \text{Normale}], \tag{9}$$

wo n_{0i} die Konzentration in der umgebenden Flüssigkeit bedeutet. Also

$$\frac{h_i}{k_i} \ll 1. \tag{10}$$

In diesem Falle ist die Konzentration des betreffenden Stoffes im quasistationären Zustand dadurch bestimmt, daß ebensoviel Stoff in der Zeiteinheit hineindiffundiert bzw. hinausdiffundiert, wie in dem ganzen Volumen umgesetzt wird (bzw. entsteht). Die Menge des pro Zeiteinheit in der Volumeneinheit umgesetzten Stoffes kann allgemein selbst eine Funktion der Konzentrationen der übrigen in den „inneren" Stoffen gelösten Stoffe sein. Handelt es sich um m solcher hinein- bzw. hinausdiffundierenden Stoffe, so genügen die Konzentrationen den m Gleichungen:

$$h_i(n_i - n_{0i})\, S = f_i(n_1, n_2, \ldots n_m)\, V, \tag{11}$$

wo S die gesamte Oberfläche und V das Volumen des Systems bedeutet.

Sind die betreffenden Stoffe nur in geringer Menge vorhanden, so daß sie die Dichte des Tropfens nicht merklich verändern und nur auf die Oberfläche einen entscheidenden Einfluß haben, so ist das Volumen V durch die Angabe der Massen $M_1, M_2, \ldots M_l$ der l inneren Stoffe und die Zustandsgleichung des Gemisches $(M_1, M_2, \ldots, M_l)$ bei vorgegebenem

äußeren Druck p bestimmt. Die n_i drücken sich also durch die M_r ($r = 1, 2, \ldots l$) und S aus. Die gesamte freie Energie des Tropfens, welche eine Funktion der n_i ist, wird also dadurch auch eine Funktion von S sein, und die Gleichung

$$\frac{\partial F}{\partial S} = 0 \tag{12}$$

liefert, wie in l. c. III, die zu den Massen $M_1, \ldots, M_l$ gehörende Oberfläche.

Was die Vernächlässigung des Kapillardrucks anbetrifft, so gilt hier genau dasselbe wie in l. c. III. Nur wenn das zugehörige S_0, welches aus (12) erhalten wird, folgender Ungleichung genügt:

$$S_0 < \sqrt[3]{36\,\pi}\, V^{2/3}, \tag{13}$$

ist der Kapillardruck in der in l. c. angegebenen Weise zu berücksichtigen.

Ähnlich wird unschwer der Fall erledigt, daß die n_i so groß sind, daß sie zur Gesamtmasse des Tropfens merklich beitragen. Die Zustandsgleichung des Gemisches ($G_1, G_2, \ldots, G_l, R_1, R_2, \ldots, N_1, N_2, \ldots, Z_1, Z_2, \ldots$) liefert dann eine Gleichung zwischen $V, M_1, M_2, \ldots, M_l; n_1, n_2, \ldots, n_m$, welche zusammen mit (11) wieder die n_i aus den M_r und S bestimmen.

Der Zustand des Tropfens beim Vorhandensein von quasistationären Diffusionserscheinungen der betrachteten Art wird also völlig durch die voneinander als unabhängig angenommenen Massen M_r der inneren Stoffe bestimmt, ganz wie in l. c. III. Alle die dort gemachten Folgerungen über die Formänderung des Tropfens bleiben auch hier bestehen.

Anders werden die Verhältnisse, wenn die Ungleichung (10) nicht gilt. Dann entstehen auch beim quasistationären Zustand Konzentrationsgefälle im Tropfen, letzterer ist nicht mehr homogen. Wir haben dann den Fall vor uns, welcher in l. c. II, § 2 behandelt worden ist.

Während in den vorhergehenden Fällen die Erscheinungen von der geometrischen Gestalt der Oberfläche unabhängig sind, ist es nun keineswegs der Fall. Jetzt ist bei nichtkugelförmiger Gestalt des Tropfens die Konzentrationsverteilung der diffundierenden Stoffe im Innern des Tropfens längs der Oberfläche des Tropfens veränderlich, und damit ist auch die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit von Ort zu Ort veränderlich. Eine nichtkugelförmige Gestalt wird im allgemeinen nicht im Gleichgewicht sein können, und der Tropfen wird beim Wachsen stets kugelförmig bleiben, bis nach dem Überschreiten einer gewissen Grenze eine infinitesimale Abplattung zu einer in l. c. II, S. 525 dar-

gelegten sprunghaften Einschnürung und Teilung in zwei wiederum kugelförmige Tropfen führen wird.

A priori läßt sich allerdings die Möglichkeit von nichtkugelförmigen Gestalten auch in diesem Falle nicht leugnen. Die Verteilung der Konzentrationen längs der Oberfläche beim stationären Diffusionszustand hängt von der Gestalt der Oberfläche ab. Also auch die Verteilung der Oberflächenspannung. Es wäre die Aufgabe der Theorie der Differentialgleichungen, zu untersuchen, ob nicht etwa bei gewissen Oberflächen eine solche Verteilung der Konzentrationen möglich ist, daß die sich daraus ergebende Verteilung der Oberflächenspannung eine solche wird, daß das Produkt der Oberflächenspannung mit der mittleren Krümmung in dem betreffenden Punkte der Oberfläche für alle Punkte den nämlichen Wert hat. Die Oberfläche wäre in diesem Falle im Gleichgewicht. Das Problem hat einige Berührungspunkte mit dem in l. c. II, § 1 behandelten.

3. Wir gehen jetzt über zur allgemeinen Behandlung der schon mehrmals in den vorhergehenden Arbeiten berührten Frage nach der Periodizität der Wiederholung des Teilungsvorganges eines Tropfens und damit nach der Periodizität seiner Konstitution. Wir haben gesehen, daß sowohl die Konzentrationen der diffundierenden Stoffe wie auch die Oberfläche und das Volumen des Tropfens durch die Angabe der Massen $M_1, M_2, \ldots, M_l$ der inneren Stoffe völlig bestimmt sind. Insofern es sich um eine homogene Volumenphase handelt [Fall der Ungleichung (10)], bleibt dabei noch die genaue geometrische Gestalt des Tropfens unbestimmt. Besteht nun der Tropfen nur aus einem inneren Stoff, so daß nur ein M zu seiner Charakterisierung nötig ist, so ist die Konstitution des Tropfens bis auf seine geometrische Gestalt gewissermaßen periodisch. Denn wenn sich solch ein Tropfen beim Anwachsen an die Masse M_0 in zwei gleiche Tropfen teilt*, von denen jeder die Masse $M_1 = {}^1/_2 M_0$ hat, so ist die Konstitution eines jeden Teiltropfens dieselbe wie diejenige des ursprünglichen Tropfens zu der Zeit, als er die Masse ${}^1/_2 M_0$ hatte. Da nun das Volumen, die Oberfläche und die chemische Konstitution des Tropfens seine Wachtumsgeschwindigkeit bestimmen, so wird jeder Teiltropfen genau dieselbe Zeit für die Verdopplung seiner Masse in Anspruch nehmen wie der ursprüngliche Tropfen. Nun kann freilich nicht behauptet werden, daß jetzt beim Erreichen der Masse M_0 die Teiltropfen sich wieder teilen werden. Denn die geometrische

* Ob die Teilung dabei allmählich oder stoßweise erfolgt, ist gleichgültig. Wir sagen, daß der Tropfen sich bei der Masse M_0 teilt, wenn er gerade im Moment der Trennung in zwei die Masse M_0 hatte.

Gestalt der Teiltropfen ist von derjenigen der ursprünglichen Tropfen verschieden, und daher verläuft auch der in l. c. III besprochene Vorgang der Einschnürung etwas verschieden. Daher kann die Teilung etwas vor dem Erreichen des Wertes M_0 oder etwas später erfolgen. Allerdings haben in dem betrachteten Falle alle Tropfen von gleicher Masse dieselbe Konstitution, sowie dieselbe Oberfläche und dasselbe Volumen.

Eine strengere Periodizität liegt nur im Falle der kugelförmigen Tropfen vor; insofern man von dem labilen Zustand des „überwachsenen" Tropfens absieht, erfolgt die Teilung jedesmal beim Erreichen der kritischen Größe.

Der Tropfen kann wohl auch aus einem Gemisch von verschiedenen Stoffen bestehen, wenn nur zwischen diesen eine umkehrbare Reaktion besteht, so daß deren Verhältnisse konstant bleiben. Man betrachte etwa das Beispiel von zwei Stoffen, a und b, die sich beide mit einer ihren Mengen proportionalen Geschwindigkeit durch Zufuhr der Rohstoffe bilden und zwischen welchen noch eine umkehrbare Reaktion $a \rightleftarrows b$ besteht, so daß sich a in b mit einer der Menge von a proportionalen Geschwindigkeit und b in a mit einer der Menge von b proportionalen Geschwindigkeit umwandelt, so daß wir haben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= k_0 a - k_1 a + k_2 b, \\ \frac{db}{dt} &= k_0' b - k_2 b + k_1 a, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wo jetzt a und b die entsprechenden Mengen bedeuten. k_0 und k_0' sind die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von a bzw. b aus den von außen zugeführten Stoffen, k_1 ist diejenige der Reaktionen $a \rightarrow b$, k_2 die der Reaktion $b \rightarrow a$. Die Lösung von (14) hat die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} a &= h_1 a_1 e^{\lambda_1 t} + h_2 a_2 e^{\lambda_2 t}, \\ b &= h_1 b_1 e^{\lambda_1 t} + h_2 b_2 e^{\lambda_2 t}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

wo λ_1 und λ_2 die Wurzeln der Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} k_0 - k_1 - \lambda, & k_2 \\ k_1, & k_0' - k_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{16}$$

sind und a_1, a_2, b_1, b_2 die diesen λ_1 und λ_2 entsprechenden Wurzeln des Systems

$$\left.\begin{aligned} (k_0 - k_1 - \lambda)\, a_1 + k_2 b_1 &= 0. \\ k_1 a_2 + (k_0' - k_2 - \lambda)\, b_2 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

h_1 und h_2 sind durch Anfangsbedingungen bestimmte Konstanten. Je nachdem nun $\lambda_2 - \lambda_1 < 0$ oder $\lambda_2 - \lambda_1 > 0$ ist, strebt für $t = \infty$

das Verhältnis a/b dem konstanten, von den Anfangsbedingungen unabhängigen Werte a_1/b_1 oder a_2/b_2 zu. Bei $|\lambda_2 - \lambda_1| \gg 1$ wird dieser asymptotische Zustand nach kurzer Zeit erreicht und die Konstitution des Tropfens völlig durch die Gesamtmasse $M = a + b$ bestimmt.

Allgemein können wir sagen, daß Ähnliches stattfindet, wenn das System nur aus einer Komponente besteht, deren Masse die chemische Konstitution des Systems völlig bestimmt.

Sind dagegen mehrere unabhängige Komponenten vorhanden, und wachsen deren Massen M_r auch unabhängig, so verändern sich im Laufe der Zeit die Verhältnisse M_1, M_2, ..., M_l, und wenn ein Tropfen mit der Gesamtmasse M_0 sich in zwei gleiche teilt, so haben die Teiltropfen eine verschiedene Konstitution wie der ursprüngliche Tropfen zu der Zeit, als er die Masse $^1/_2 M_0$ hatte. Bei mehrkomponentigen Systemen kann die oben betrachtete Periodizität nur dann eintreten, wenn die Bildungsgeschwindigkeiten aller Komponenten in bestimmten Verhältnissen stehen. So etwas tritt z. B. ein, wenn die pro Zeiteinheit sich bildenden Massen der verschiedenen Komponenten durch stöchiometrische Relationen bestimmt sind. Es entstehen z. B. die beiden Komponenten A und B durch irreversible Zersetzung einer Verbindung C nach der Gleichung

$$C = n A + m B, \tag{18}$$

wo n und m ganze Zahlen sind. Das Verhältnis von A zu B wird sich dem Grenzwert n/m asymptotisch nähern.

Man könnte vielleicht einwenden, daß es in diesem Falle sich tatsächlich nur um eine Komponente handelt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Denn hier ist das feste Verhältnis der Komponenten ja nur durch sozusagen zufällige äußere Umstände bestimmt. Die Tropfenphase kann sie in beliebigen Verhältnissen enthalten. Ja, diese Verhältnisse verändern sich tatsächlich merklich, bevor der asymptotische Grenzwert praktisch erreicht ist.

Wir ziehen nun sofort eine wichtige Folgerung. Besteht ein Tropfen aus mehreren Komponenten, deren Verhältnisse nicht gegen einen bestimmten endlichen Grenzwert streben, und existiert trotzdem für beliebige Zusammensetzungen der räumlichen Tropfenphase eine obere Größengrenze, welche der Tropfen nicht überschreiten kann, ohne sich zu teilen, so überwiegt allmählich diejenige Komponente im Tropfen, welche sich am schnellsten bildet, und die durch sukzessive Teilung neu entstehenden Tropfen streben einem einkomponentigen, im oben erwähnten Sinne periodischen Zustand zu.

Es können auch die das Wachstum des Tropfens verursachenden Reaktionen von solcher Art sein, daß die Verhältnisse der Komponenten periodisch um einen bestimmten Wert oszillieren*. Dann treten auch periodische Variationen in der Tropfenkonstitution ein, welche von solcher Art sein können, daß nur nach einer bestimmten Zahl von Teilungen die Konstitution des Tropfens wieder dieselbe Abhängigkeit von der Masse erhält.

II.

1. Nun gehen wir zu dem Hauptproblem dieser Arbeit über, nämlich zu den Betrachtungen von beliebig gestalteten Systemen mit großer spezifischer Oberfläche. Und zwar sehen wir zuerst von den Massenveränderungen des Systems ab, betrachten es als abgeschlossen, wo also der Fall eines statischen Gleichgewichts vorliegt. Wir haben diesen Fall ganz kurz schon in l. c. III, S. 579—580 erwähnt, ohne jedoch dort die prinzipiell wichtigen Folgerungen gezogen zu haben. Wir zeigen nun, daß bei Berücksichtigung der Oberflächenenergie die von der Phasenregel eingeführte Einschränkung nicht mehr besteht, welche bei gegebener Anzahl der Komponenten die größte mögliche Anzahl der Phasen festlegt**. In der Tat, nehmen wir an, wir haben a Komponenten, welche auf a räumliche und b Flächenphasen verteilt sind. Es sei, wie in l. c. III, m_i^k die Masse der i-ten Komponente in der k-ten Volumenphase, n_i^l die Masse der i-ten Komponente in der l-ten Flächenphase. F_v^k sei die freie Energie des Volumens der k-ten Phase, F_s^l diejenige der Oberfläche der l-ten Flächenphase. Indem wir nun, wie in l. c. III, die Bedingungen des Gleichgewichts hinschreiben, erhalten wir $a(a+b-1)$ Gleichungen:

$$\frac{\partial F_v^1}{\partial m_i^1} = \frac{\partial F_v^2}{\partial m_i^2} = \cdots = \frac{\partial F_v^a}{\partial m_i^a} = \frac{\partial F_s^1}{\partial n_i^1} = \frac{\partial F_s^2}{\partial n_i^2} = \cdots = \frac{\partial F_s^b}{\partial n_i^b}. \quad (19)$$

Während wir aber bei Vernachlässigung der Oberflächenenergie F_v eine homogene Funktion ersten Gerades der m_i haben, und daher die $\frac{\partial F_v}{\partial m_i}$ nur von den „relativen Konzentrationen"

$$c_i^k = \frac{m_i^k}{\Sigma m_i^k} \quad (20)$$

abhängen***, ist dies bei Berücksichtigung der Oberflächenenergie keineswegs der Fall, da bei Verdopplung der Gesamtmasse einer Phase deren

* Für Literaturangaben über solche Reaktionen siehe N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **52**, 372, 1928.

** Vgl. dazu: P. Pavlov, ZS. f. phys. Chem. **75**, 48, 552, 1911.

*** M. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl., S. 182, 1917.

Oberfläche sich nicht verdoppelt*. Deshalb hängen alle Ableitungen in (19) nicht von den Größen (20) oder von den entsprechenden $\frac{n_i^l}{\sum n_i^l}$, sondern direkt von den m_i^k und n_i^l ab.

Zusammen mit den α Gleichungen

$$\sum_k m_i^k + \sum_l n_i^l = M_i, \tag{21}$$

welche die Gesamtmassen der Komponenten festlegen, und den b Gleichungen

$$\frac{\partial F_s^l}{\partial S_l} = 0, \tag{22}$$

welche die dem Gleichgewicht entsprechenden Größen der b-Oberfläche festlegen, haben wir insgesamt

$$\alpha(a + b - 1) + \alpha + b = \alpha a + \alpha b + b$$

Gleichungen zur Bestimmung der $\alpha a + \alpha b + b$ Größen

$$m_i^k,\ n_i^l,\ S_l \quad (i = 1, 2, \ldots \alpha;\ \ k = 1, 2, \ldots a;\ \ l = 1, 2, \ldots b)$$

aus den M_i und den äußeren Bedingungen bei ganz beliebigen a und b.

Als äußere Bedingungen kommen zuerst natürlich die Temperatur T und der Druck p in Betracht. Da aber die Oberflächenspannung an der Grenzfläche des Systems gegen die Umgebung von der Beschaffenheit der Umgebung abhängt, sogar wenn das System mit dieser Umgebung chemisch nicht reagiert und also in dem hier gebrauchten Sinne abgeschlossen ist, so kommen noch als äußere Bedingungen, welche zusammen mit p und T als Parameter in F eingehen, auch die Konzentrationen der in der umgebenden Flüssigkeit gelösten Stoffe in Frage.

Wir sehen also, daß ein nur aus einer Komponente bestehendes System, falls es eine schaumartige oder zellenartige Struktur hat, so daß seine spezifische Oberfläche sehr groß ist, dennoch aus einer beliebig großen Anzahl von physikalisch verschiedenen Phasen bestehen und also eine größte Inhomogenität aufweisen kann.

Die größte mögliche Zahl der Raum- und Flächenphasen ist also nur durch die innere chemische Beschaffenheit der Komponenten bestimmt, nicht aber durch thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen. Da wir hier nur flüssige Phasen betrachten, so sind mehrere Phasen derselben

* l. c. I, S. 571—572.

Komponente nur dann möglich, wenn es mehrere flüssige allotropische Modifikationen des betreffenden Stoffes gibt. So kann z. B. bei sehr komplizierten organischen Verbindungen eine ungeheure Zahl von Isomeren vorkommen, welche entsprechend eine Anzahl von verschiedenen flüssigen Phasen derselben Komponente liefern können.

In l. c. III, S. 579 haben wir bemerkt, daß a und b nicht ganz unabhängig voneinander frei wählbar sind, aus rein geometrischen Gründen. Dies trifft aber nur dann zu, wenn wir erstens die Oberflächenphasen nur als an Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen Volumenphasen vorhanden ansehen, zweitens aber annehmen, daß, wenn eine Flächenphase zwei Volumenteile derselben räumlichen Phase abgrenzt, solch eine Flächenphase nur von einer ganz bestimmten Beschaffenheit sein kann. Fig. 2 erläutert das Gesagte. Es sei $a = 1$, also nur eine räumliche Phase vorhanden. Unter der erwähnten Annahme können wir höchstens $b = 2$ nehmen. Denn die eine Flächenphase ist auf der Grenzfläche des Systems gegen die Umgebung verteilt, und die andere an den „inneren" Flächen, welche alle von der gleichen Beschaffenheit angenommen sind. Im allgemeinen Falle aber steht nichts im Wege anzunehmen, daß, obwohl alle vier Zellen der Fig. 2 dieselbe Raumphase A enthalten, die „Schaumwände OO' und OO'' physikalisch-chemisch ganz anders beschaffen sind als die drei anderen. Dann haben wir schon $b = 3$. Im allgemeinen Falle kann also b bei gegebenem a beliebig groß sein.

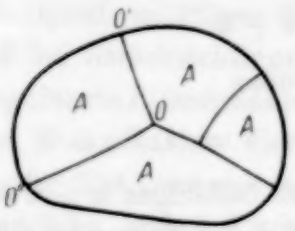


Fig. 2.

Es gibt aber eine untere Grenze für b. Denn haben wir es z. B. mit zwei Volumenphasen zu tun, A_1 und A_2, so müssen mindestens drei Flächenphasen vorhanden sein. Denn die physikalischen Beschaffenheiten der drei Grenzflächen: A_1-Umgebung, A_2-Umgebung und $A_1 - A_2$, sind verschieden. Wenn sogar alle drei Grenzflächen der Sitz einer Monomolekularschicht des nämlichen Moleküls sind, so ist doch die Zustandsgleichung der Molekularschicht auf jeder der drei Grenzflächen verschieden, und diese müssen als drei Phasen aufgefaßt werden.

2. Nun wollen wir jetzt systematisch die allgemeinen Eigenschaften untersuchen, welche derartige Systeme aufweisen können. Wir fassen zuerst den Fall ins Auge, daß das System nur aus einer Komponente besteht. Für a und b setzen wir die größte physikalisch-chemisch mögliche Zahl der räumlichen und Flächenphasen ein. Das die Konstitution

des Systems bestimmende Gleichungssystem (19), (21) und (22) reduziert sich jetzt auf $a + 2b$ Gleichungen:

$$\frac{\partial F_v^1}{\partial m^1} = \frac{\partial F_v^2}{\partial m^2} = \cdots = \frac{\partial F_v^a}{\partial m^a} = \frac{\partial F_s^1}{\partial n^1} = \cdots = \frac{\partial F_s^b}{\partial n^b}, \tag{23}$$

$$\sum m^k = M \tag{24}$$

und

$$\frac{\partial F_s^l}{\partial S_l} = 0. \tag{25}$$

Bei festgehaltenen äußeren Bedingungen ist also die Konstitution des Systems durch die Angabe der Gesamtmasse M bestimmt.

Nun können zwei Möglichkeiten vorkommen:

a) Entweder hat das Gleichungssystem (23) bis (25) für jedes M ein einziges Lösungssystem:

$$m^1, m^2, \ldots m^a, \quad n^1, \ldots n^b, \quad S_1, \ldots S_l, \tag{26}$$

b) oder aber, was allgemein der Fall sein dürfte, haben die oben erwähnten Gleichungen, mindestens für gewisse M, mehrere, z. B. r Lösungssysteme:

$$\left.\begin{array}{l} m^{01}, m^{02}, \ldots m^{0a}, \; n^{01}, \ldots n^{0b}, \; S_{01}, \ldots S_{0l}, \\ m^{11}, m^{12}, \ldots m^{1a}, \; n^{11}, \ldots n^{1b}, \; S_{11}, \ldots S_{1l}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ m^{r1}, m^{r2}, \ldots m^{ra}, \; n^{r1}, \ldots n^{rb}, \; S_{r1}, \ldots S_{rl}. \end{array}\right\} \tag{27}$$

Wir betrachten zuerst den speziellen Fall a.

Bei gegebenen äußeren Bedingungen sind durch die Angabe der Gesamtmasse M des Systems die Größen (26) bestimmt. Im allgemeinen können nun einige der Größen m^i oder n^i gleich Null sein. Das bedeutet, daß die betreffenden Phasen nicht vorkommen. Wird eine oder mehrere der betreffenden Größen negativ, so kann sich das System auf das entsprechende Minimum von F nicht einstellen. Wohl aber kann F den dem Minimum nächsten kleinsten Wert annehmen, welcher den Werten Null der betreffenden Größen entspricht. Das Negativwerden einiger der m^i oder n^i bedeutet also auch, daß die entsprechenden Phasen nicht vorkommen. Beim Komplexwerden einer oder mehreren der m^i oder n^i wird auch F das absolute Minimum nicht erreichen können; es wird aber den kleinsten Wert annehmen, welcher mit reellen Werten der entsprechenden Größen verträglich ist. Sind von den a Größen m^i, und b Größen n^i, a' und b' gleich Null oder negativ, so enthält bei gegebenen Massen M das System nur $a - a'$ verschiedene räumliche Phasen und $b - b'$ Flächenphasen.

Man könnte sich fragen, ob auch nicht einige der S_i Null sein werden. Beim Vorhandensein des entsprechenden n^i ist dies physikalisch unmöglich, und das Vorkommen solch einer Lösung ($n^i \gtrless 0$, $S_i = 0$) ist so zu deuten, daß für ein entsprechendes M überhaupt das System nicht existenzfähig ist. Dasselbe gilt für den Fall, daß die Gleichungen (23) bis (25) überhaupt keine reellen Lösungen haben.

Es erhebt sich die andere Frage, ob hier auch wie im Falle eines einfachen kugelförmigen Tropfens nicht vorkommen könnte, daß aus einfachen geometrischen Gründen einige der S_i die der Lösung (26) entsprechenden Werte nicht annehmen, sondern stets größer als diese Werte bleiben, und daher der Kapillardruck nicht verschwindet. Dies ist natürlich möglich, aber nur ausnahmsweise. Denn in einem schaumartigen System mit sehr vielen Raum- und Flächenphasen, in welchen eine jede räumliche Phase an mehrere andere grenzt, und also allgemein auch von mehreren Flächenphasen umgeben ist, wird es wohl möglich sein, unter einer kleinen Veränderung der Gestalt des Gesamtsystems einige einzelne Schaumwände zu kontrahieren, ohne die Oberfläche der anderen Schaumwände zu verändern.

Übrigens wird auch die Berücksichtigung dieser Möglichkeit die folgenden Überlegungen nicht verändern.

Die Angabe der Gesamtmasse M des Systems bestimmt nun im Falle a dessen Konstitution, nicht aber dessen geometrische Konfiguration. Diese bleibt im allgemeinen Falle unbestimmt, aber nur in gewissen Grenzen. Dies sieht man schon am Beispiel eines einfachen Tropfens ein. Denn ist etwa in diesem Falle S nur etwas größer als $\sqrt[3]{36\,\pi}\,V^{2/3}$, so ist sicher der Tropfen nicht langgestreckt, sondern ziemlich abgerundet, obwohl wir seine genaue Gestalt auch nicht angeben können. Und umgekehrt, ist $S \gg \sqrt[3]{36\,\pi}\,V^{2/3}$, so ist wohl der Tropfen entweder fadenförmig oder stark abgeplattet. Er hat sicher in verschiedenen Richtungen nicht annähernd dieselben Abmessungen.

Es kann natürlich auch wie im Falle eines einfachen Tropfens für $S < \sqrt[3]{36\,\pi}\,V^{2/3}$ vorkommen, daß die Angabe der m^i, n^i und S_i die geometrische Gestalt genau festlegt.

Betrachten wir nun den Fall, daß solch ein System durch Zufuhr von Rohstoffen von außen her wächst, und daß die Geschwindigkeit der „äußeren" Reaktionen klein ist im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Einstellung des Phasengleichgewichts, so sehen wir, daß nicht nur

die Größe, sondern auch die Konstitution des Systems und dessen Gestalt sich ändern werden. Es kann nun geschehen, daß für kleine M alle m^i und n^i in (26), außer einem, gleich Null sein werden. Dann besteht bei kleinem M das System nur aus einer einphasigen Zelle. Beim Wachsen von M, welches ja als Parameter in den Gleichungen (23) bis (25) auftritt, können auch allmählich die anderen Wurzeln der Gleichungen (23) bis (25) von Null verschieden werden. Das System wächst unter allmählicher Differenzierung.

Es ist aber auch der entgegengesetzte Fall physikalisch denkbar, daß für kleine M alle m^i, n^i von Null verschieden sind, dagegen für große M einige dieser Größen verschwinden. Wir haben dann ein Wachstum, begleitet von einer Entdifferenzierung des Systems.

Wie erwähnt, ist durch die Gleichgewichtsgleichungen (23) bis (25) die geometrische Gestalt des Systems im allgemeinen nicht genau festgelegt, sie kann jedoch nur in gewissen Schranken variieren. Nun können diese Schranken sich mit zunehmender Masse M auch entweder verengen oder erweitern. Im ersten Falle kann sogar der Spezialfall eintreten, daß von einer bestimmten Masse M_0 ab die geometrische Gestalt des Systems durch die Angabe der Konstitution vollständig und eindeutig bestimmt ist. In diesem Falle werden etwas verschieden gestaltete Anfangssysteme beim Anwachsen alle allmählich genau die gleiche Gestalt annehmen. Als Beispiel dafür betrachten wir wieder einen einfachen Tropfen, bei welchem ursprünglich

$$S > \sqrt[3]{36\,\pi\,V^2}$$

ist, jedoch S schwächer als $V^{2/3}$ wächst (l. c. III, S. 581), so daß von einer bestimmten Größe an

$$S < \sqrt[3]{36\,\pi\,V^2}$$

wird. Unterhalb dieser Grenze ist die Gestalt des Tropfens in gewissen Grenzen unbestimmt, oberhalb dieser Größe wird sie kugelförmig.

Auch das Umgekehrte ist möglich.

Die Betrachtungen über die Teilungsbedingungen der Tropfen sind auch auf die komplizierteren Systeme übertragbar. Das Teilungskriterium bleibt auch hier dasselbe, nämlich

$$F(M' + M'') > F(M') + F(M''), \tag{28}$$

denn seine Gültigkeit ist ja von den Voraussetzungen über die Beschaffenheit des Systems unabhängig. Nur sind die hier vorliegenden Möglichkeiten wegen der größeren Kompliziertheit des Systems naturgemäß

mannigfaltiger. Wie bei Tropfen ungleiche Teilung vorkommen kann (l. c. II, S. 528), so kann auch hier von dem gesamten System sich ein kleiner Teil abschnüren, welcher entweder nur aus einer Zelle oder aus einem Aggregat von Zellen besteht.

Der abgeschnürte Teil wächst dann wieder zu einem System, welches, nachdem es die Masse des ursprünglichen Systems erreicht hat, wieder dieselbe Konstitution hat und also auch in gewissen Schranken eine ähnliche geometrische Gestalt. Beim Erreichen dieser bestimmten Größe wird sich von ihm wieder ein kleines System (ein ein- oder vielzelliges) abteilen und weiter wachsen. Auch das ursprüngliche System stellt nach Abtrennung des Teiles seine frühere Größe und Konstitution wieder her, und es kann eine weitere Abtrennung erfolgen.

Wegen der Inhomogenität des aus vielen Phasen bestehenden Systems wird wohl eine ungleiche Teilung wahrscheinlicher sein als eine gleiche. Auch wird die spontane Abtrennung stets an einer bestimmten Stelle des Systems stattfinden; der sich abtrennende Teil hat also im Moment der Abtrennung immer dieselbe Konstitution.

Wird aber das System durch äußere Einwirkung in beliebig viele verschieden große Teile zerteilt, so wird sich gemäß der Annahme, daß sich das Phasengleichgewicht sehr schnell einstellt, jeder Teil sofort rekonstituieren und schließlich wieder zu einem System mit der Konstitution des ursprünglichen anwachsen.

3. Wir gehen jetzt zum Falle b über, bei welchem also die Gleichungen (23) bis (25) mehrere Lösungssysteme haben. Diese Lösungssysteme entsprechen verschiedenen relativen Minima der freien Energie, also verschiedenen möglichen Gleichgewichten. Das eine von diesen, welches dem absoluten Minimum von F entspricht, ist das absolut stabile, die Stabilität der anderen ist relativ. Eine genügend große Störung wird immer das System mindestens in den nächsten stabileren Gleichgewichtszustand mit kleinerem F überführen.

Die wichtigste Eigenschaft solcher Systeme mit mehreren Gleichgewichtszuständen ist das Vorhandensein von Hysteresiserscheinungen. (Vgl. vorstehende Arbeit in dieser Nummer.) Das heißt, der Zustand des Systems hängt jetzt von der Vorgeschichte ab. Es befinde sich z. B. das System in einem gewissen i-ten relativen Gleichgewichtszustand, wenn die äußeren Bedingungen durch die s Parameter $\beta_1, \beta_2, \ldots \beta_s$ gegeben sind. Wird auf das System eine gewisse Störung ausgeübt, so bedeutet das, daß alle oder einige der β sich verändern. Durch genügend große Störung kann dann das System in den nächsten k-ten Gleichgewichts-

zustand versetzt werden, welcher einem kleinen F entspricht, und bei der Rückkehr der ursprünglichen äußeren Bedingungen wird es in diesem Zustand verharren und nicht in den ursprünglichen zurückkehren. Auch eine „Hebung" in einen Gleichgewichtszustand mit größerem F und ein eventuelles Verharren darin ist möglich. Betreffs Einzelheiten verweisen wir auf die vorstehende Abhandlung.

Allgemein wird die Anzahl der Lösungssysteme (27) von M abhängen. Ist für kleine M diese Anzahl klein, für größere groß, so können „Verzweigungspunkte" bei dem Wachstum des Systems eintreten. Zwei gleiche Ausgangssysteme können sich zu verschieden konstituierten Systemen entwickeln, je nach den zufällig vorhandenen Störungen zu der Zeit, wo das System gerade durch einen „Verzweigungspunkt" geht.

Umgekehrt, vermindert sich die Anzahl der Lösungssysteme (27) mit wachsendem M, so streben anfänglich verschieden konstituierte Systeme einem gemeinsamen Endzustand zu.

Trennt sich bei solch einem System, welches für jedes M mehrere Gleichgewichtszustände hat, im Laufe des Wachstums ein (ein- oder vielzelliger) Teil ab, so kann man jetzt keineswegs schließen, daß aus diesem Teil sich wieder ein ähnliches System entwickelt. Das wird nur dann der Fall sein, wenn der sich abtrennende Teil eine Konstitution hat, welche genügend nahe demjenigen Gleichgewichtszustand ist, in welchem sich das ursprüngliche System befand, als es die nämliche Masse wie der abgetrennte Teil hatte.

Es bestehe z. B. für die kleine Masse M_1 des Systems ein Gleichgewichtszustand, welcher nur einer Raumphase A und nur einer Flächenphase A' entspricht. Das System sei also für diesen Gleichgewichtszustand ein einfacher Tropfen. Es bestehe für dieselbe Masse ein zweiter Gleichgewichtszustand, welcher einem einfachen Tropfen mit der Raumphase B und der Flächenphase B' entspricht. Wir betrachten das System, welches sich aus dem Tropfen $(A\,A')$ entwickelt. Im Laufe des Wachstums entstehen andere Phasen, darunter auch B und B', als Teile des Gesamtsystems. Trennt sich nun vom System, als es die Masse M_2 erreicht hat, ein Teil von der Masse M_1, welcher wesentlich aus A und A' besteht, so erreicht es sofort nach Abtrennung den „nächsten" Gleichgewichtszustand $(A\,A')$, und aus ihm entwickelt sich allmählich wieder ein dem ursprünglichen ähnliches System. Trennt sich dagegen vom System M_2 ein Teil von der Masse M_1 ab, welcher aber wesentlich aus B und B' besteht, so stellt sich nach der Abtrennung der

nächste Gleichgewichtszustand ($B\,B'$) ein. Dieser aber wird sich im allgemeinen zu einem ganz anderen System entwickeln.

Es ist die nächste Aufgabe, zu untersuchen, unter welchen Umständen von einem System von der betrachteten Art sich stets solch ein Teil abtrennen wird, aus welchem wieder ein ähnliches System entsteht.

Indem wir die Behandlung dieser Aufgabe der Zukunft vorbehalten, wollen wir hier für den Augenblick voraussetzen, daß diese Bedingungen erfüllt sind und das System sich periodisch „fortpflanzt". Wirkt nun auf solch ein System irgendwelche Störung, so erfährt es eine gewisse „Deformation", welche sich auch darin äußern kann, daß der abgetrennte Teil nicht genau die Konstitution desjenigen hat, welcher sich bei nicht vorhandener Störung abtrennen würde, sondern eine etwas verschiedene, dem „nächsten" der verschiedenen möglichen Gleichgewichtszustände entsprechenden. Entwickelt sich nun dieses abgetrennte System wieder unter den ursprünglichen ungestörten äußeren Bedingungen, so wird sich doch, vermöge der Hysteresewirkung, ein etwas verschiedenes System aus ihm entwickeln, da der Ausgangszustand einem etwas verschiedenen Gleichgewichtszustand entsprach.

Trennt man durch äußere Eingriffe solch ein System in zwei Teile, so entstehen im allgemeinen aus diesen Teilen nicht mehr die ursprünglichen Systeme. Ist aber einer der abgetrennten Teile relativ klein, so kann folgendes eintreten: Wird vom System mit der Masse M_2 ein Teil mit der Masse $M_1 < M_2$ abgetrennt, so wird der abgetrennte kleinere Teil sich im allgemeinen nach dem oben Gesagten zu einem vom ursprünglichen verschiedenen System entwickeln, eventuell sich überhaupt gar nicht entwickeln können. Wegen der Kleinheit von M_1 ist aber die relative Störung des Restes $M_2 - M_1$ ziemlich klein, und es kann wohl vorkommen, daß die nächste Gleichgewichtskonstitution des Restteiles $M_2 - M_1$ dieselbe sein wird wie diejenige, welche das System hatte, als es vor der Abtrennung an die Masse $M_2 - M_1$ angewachsen war. In diesem Falle ergänzt sich der größere Teil wieder zum ursprünglichen System. Die Frage, unter welchen Bedingungen dies aber eintreten wird, bedarf in jedem Falle einzeln der Untersuchung. Allgemeines läßt sich hier kaum sagen.

4. Gehen wir nun zur Betrachtung von Systemen aus beliebig vielen Komponenten über, so werden hier die Verhältnisse naturgemäß komplizierter. Genau wie im Falle von einfachen Tropfen kann jetzt der Zustand des Systems nur dann durch die Gesamtmasse charakterisiert sein, wenn die Bildungsgeschwindigkeiten der sämtlichen Komponenten durch

stöchiometrische Verhältnisse geregelt sind. Haben wir es dabei mit Reaktionen von der in 1. des ersten Teiles besprochenen Art zu tun, und genügt die Anwesenheit einer beliebigen Komponente, um die gesamte Reaktionsfolge, welche alle übrigen Komponenten bildet, auszulösen, so läßt sich unschwer zeigen, daß bei solch einem mehrkomponentigen System eine vollständige Periodizität, wie die in 2. und 3. dieses Teiles besprochene, auftreten wird. Auch wird, insofern es nur einen einzigen Gleichgewichtszustand für jede Größe des Systems gibt, ein jeder vom System abgetrennter Teil zur Entwicklung eines dem ursprünglichen ähnlichen Systems führen. Denn im Falle von durch stöchiometrische Relation geregelten Bildungsgeschwindigkeiten haben wir es mit Gleichungen zu tun von der Gestalt

$$\eta_1 \frac{da_1}{dt} = \eta_2 \frac{da_2}{dt} = \eta_3 \frac{da_3}{dt} = \cdots = \eta_n \frac{da_n}{dt} \tag{29}$$

($\eta_1, \eta_2, \ldots \eta_n$ Konstanten),

aus welchen folgt, daß, wenn die Größen $a_1, a_2, \ldots a_n$ im Vergleich zu ihren Anfangswerten $a_{01}, a_{02}, \ldots a_{0n}$ genügend groß geworden sind, stets, unabhängig von diesen Anfangswerten, die Relation

$$a_1 : a_2 : \cdots : a_n = \frac{1}{\eta_1} : \frac{1}{\eta_2} : \cdots : \frac{1}{\eta_n} \tag{30}$$

besteht. Alle vorhergehenden Betrachtungen über Hystereseerscheinungen bleiben auch hier bestehen, insofern das System auch mehrere Gleichgewichtskonstitutionen haben kann.

Über die Wiederherstellung des vollständigen Systems nach Abtrennung eines Teiles läßt sich noch folgendes sagen: Es sei die Gesamtmasse des Systems M, die Massen der einzelnen Komponenten $M_1, M_2, \ldots M_\alpha$. Die relativen Mengen der einzelnen Komponenten in verschiedenen Teilen (Phasen) des Systems

$$m_1^k : m_2^k : \ldots : m_\alpha^k$$

sind natürlich verschieden. Wird ein Teil abgetrennt, welcher die Gesamtmenge einer der Komponenten enthält, so ist der Rest ein System, welches die betreffende Komponente gar nicht enthält. Wenn sogar die Bildung aller Komponenten nach stöchiometrischen Relationen erfolgt, so werden doch nach dem oben Gesagten die ursprünglichen Verhältnisse der Gesamtmassen der Komponenten

$$M_1 : M_2 : M_3 : \cdots : M_\alpha$$

nur dann wieder hergestellt, wenn sich die Gesamtmasse

$$M = \sum M_i$$

vielfach vergrößert hat. Eine sofortige Einstellung des ursprünglichen Gleichgewichts ist nicht möglich.

Wird dagegen ein kleiner Teil abgetrennt, welcher alle Komponenten in vergleichbaren Mengen enthält, so wird wegen der Kleinheit des Teiles das Verhältnis $M_1 : M_2 : \cdots : M_a$ nicht wesentlich verändert, und es ist möglich, daß sich bald wieder die ursprüngliche Konfiguration einstellt.

Es sei noch der Fall erwähnt, daß die verschiedenen Komponenten allmählich durch eine Reaktionsfolge entstehen von solcher Art, daß das Vorhandensein eines Stoffes die Bildung eines anderen direkt aus den *R*-Stoffen auslöst. Die hier mögliche Periodizität wurde in einer vorhergehenden Arbeit besprochen*.

Zusammenfassung.

1. Es werden die in vorhergehenden Abhandlungen erhaltenen Resultate bezüglich der spontanen Teilung von mikroskopischen Tropfen ergänzt. Speziell wird mit Hinsicht auf die Periodizität des Teilungsvorganges bei ständigem Wachstum des Tropfens folgendes Resultat erhalten:

Der Zustand des Tropfens ist vollständig durch seine Gesamtmasse definiert, wenn entweder der Tropfen nur aus einer Komponente besteht, oder aber, wenn er aus mehreren Komponenten besteht, aber die Massenzunahmen der einzelnen Komponenten durch stöchiometrische Bedingungen miteinander verknüpft sind. In diesem Falle kann man von einer gewissen Art von Periodizität sprechen, weil nach der Teilung ein jeder Teiltropfen dieselbe Konstitution hat wie der ursprüngliche Tropfen zu der Zeit, als er dieselbe Masse wie nun der Teiltropfen hatte.

Wenn aber keine Relationen von der erwähnten Art zwischen den Komponenten bestehen und deren Verhältnisse nicht gegen endliche Werte streben, so besteht solch eine Periodizität nicht. Wenn dennoch der Tropfen sich beim Anwachsen auf eine bestimmte Größe immer in zwei teilt, so streben die so neu entstehenden Tropfen einem Zustande zu, in welchem sie wesentlich aus einer Komponente bestehen, so daß sich allmählich ein Zustand der oben erwähnten Periodizität einstellt.

---

* N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **52**, 372, 1928.

2. Bei beliebig gestalteten Systemen, bei welchen die Oberflächenenergie nicht vernächlässigt werden kann, besteht die gewöhnliche Phasenregel nicht. Eine Komponente kann in beliebig vielen koexistierenden Phasen vorkommen. Die Anzahl der möglichen Phasen ist nur durch die chemische Beschaffenheit (Allotropie, Isomerie) begrenzt.

3. Besteht das System nur aus einer Komponente, so ist sein Zustand durch die Gesamtmasse bestimmt. Haben dabei die das Gleichgewicht des Systems bestimmenden Gleichungen nur ein Lösungssystem, so ist diese Bestimmung eindeutig. Wird von solch einem System entweder spontan oder durch äußere Eingriffe ein beliebiger und beliebig beschaffener Teil abgetrennt, so entsteht aus ihm immer wieder ein dem ursprünglichen gleich konstituiertes System, dessen Konstitution von der Gesamtmasse wieder in derselben Weise abhängt.

Die Anzahl der Phasen, in welchen das System auftritt, verändert sich im allgemeinen auch mit der Gesamtmasse. Das System wächst entweder unter allmählicher Differenzierung oder Entdifferenzierung.

4. Besteht das System aus nur einer Komponente, haben aber die das Gleichgewicht des Systems bestimmenden Gleichungen mehrere Lösungssysteme, so hängt der Zustand des Systems nicht nur von den äußeren Bedingungen und der Gesamtmasse, sondern auch von der Vorgeschichte ab. Ein beliebiger, vom System abgetrennter Teil wird im allgemeinen sich nicht zu einem dem ursprünglichen System ähnlichen entwickeln. Dies wird nur dann zutreffen, wenn ganz bestimmte Teile vom System sich abtrennen.

5. Für Systeme aus mehreren Komponenten, bei welchen die Bildungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Komponenten in einem festen Verhältnis stehen, gelten dieselben Resultate wie unter 3. und 4.

East Pittsburgh, Pa., Research Department. Westinghouse Electric and Manufacturing Co., Oktober 1928.

Über die γ-Strahlung der Radioelemente.

Von **E. Chalfin** in Leningrad.

(Eingegangen am 10. Dezember 1928.)

Von verschiedenen Forschern wird über die Entstehung der γ-Strahlen die folgende Annahme gemacht: Nachdem ein Elektron (oder in einigen Fällen ein α-Teilchen) den Atomkern verlassen hat, erfolgt eine Umgruppierung der übrigen Bestandteile des Atomkernes. Diese Umgruppierung wird von einer elektromagnetischen Strahlung (γ-Strahlung) begleitet, deren Energie gleich der Energiedifferenz verschiedener Kernniveaus ist. (Die Existenz solcher Energieniveaus im Kern wurde von Ellis und Skinner* festgestellt.) Welche Bestandteile des Kernes sich umgruppieren, Elektronen, α-Teilchen, Protonen oder andere uns noch unbekannte Gebilde, läßt sich aber nicht bestimmen.

Man kann vermuten, daß, je mehr Energie bei einer solchen Umgruppierung abgegeben wird, desto stabiler das Endprodukt sein wird, daß also ein Zusammenhang zwischen Härte der γ-Strahlung und Lebensdauer der Tochtersubstanz besteht. Eine Durchsicht der radioaktiven Umwandlungsreihen zeigt, daß ein solcher Zusammenhang wirklich existiert. Betrachten wir z. B. die Umwandlung $\mathrm{Ms\,Th_1} \rightarrow \mathrm{Ms\,Th_2} \rightarrow \mathrm{Rd\,Th}$. $\mathrm{Ms\,Th_1}$ hat entweder gar keine oder eine sehr weiche γ-Strahlung. Das Verhältnis der Lebensdauern von $\mathrm{Ms\,Th_2}$ (Tochtersubstanz) und $\mathrm{Ms\,Th_1}$ (Muttersubstanz), $\frac{T_{\mathrm{Ms\,Th_2}}}{T_{\mathrm{Ms\,Th_1}}}$, ist gleich etwa 10^{-4}. $\mathrm{Ms\,Th_2}$ hat eine harte** γ-Strahlung, und das Verhältnis $\frac{T_{\mathrm{Rd\,Th}}}{T_{\mathrm{Ms\,Th_2}}}$ ist gleich ungefähr $3 \cdot 10^3$.

Dasselbe gilt, wenn auch mit anderen Zahlenwerten, auf welche es jetzt nicht ankommt, für die Umwandlungen: $\mathrm{U\,X_1} \rightarrow \mathrm{U\,X_2} \rightarrow \mathrm{U\,II}$, $\mathrm{Ra\,D} \rightarrow \mathrm{Ra\,E}$, $\mathrm{Ac} \rightarrow \mathrm{Rd\,Ac}$, $\mathrm{Ra\,C''} \rightarrow \mathrm{Ra\,D}$, $\mathrm{Ac\,C''} \rightarrow \mathrm{Ac\,D}$, $\mathrm{Th\,C''} \rightarrow \mathrm{Th\,D}$ (in den beiden letzten Fällen sind die Tochtersubstanzen stabil). Besonders kennzeichnend ist in dieser Richtung der Übergang $\mathrm{Th\,B} \rightarrow \mathrm{ThC} \rightarrow \mathrm{Th\,C'}$.

---

* C. D. Ellis und H. W. Skinner, Proc. Roy. Soc. **105**, 1924.

** Halbierungsdicke in Zentimetern Al, $D = 5{,}98$. Dieser und die folgenden Werte von D sind den Zusammenstellungen von Meyer und Schweidler (Radioaktivität, 2. Aufl., S. 466, 488, 526) entnommen.

Th B hat eine „mittelharte“ γ-Strahlung*, das Verhältnis $\frac{T_{\text{Th C}'}}{T_{\text{Th B}}}$ ist gleich ungefähr 10^{-1}**. Th C hat keine γ-Strahlung***, und sein Nachfolgeprodukt Th C' ist das unstabilste unter allen uns bekannten radioaktiven Substanzen: seine Lebensdauer beträgt etwa 10^{-11} sec, und das Verhältnis $\frac{T_{\text{Th C}'}}{T_{\text{Th C}}}$ ist gleich ungefähr $3 \cdot 10^{-15}$. Das Verhalten der C-Produkte der Radium- und Actiniumreihe ist nicht so übersichtlich, wird aber wohl im allgemeinen dasselbe sein****.

Für die β-Umwandlungen gilt also fast ausnahmslos die Regel, daß das Verhältnis der Lebensdauer der Tochtersubstanz zu der der Muttersubstanz um so größer ist, je härter die γ-Strahlung der Muttersubstanz ist. Ein solcher Zusammenhang spricht zugunsten der Hypothese, daß die γ-Strahlen bei der Umgruppierung der Kernbestandteile entstehen.

In den Fällen der α-Umwandlung, welche in der Regel ohne γ-Ausstrahlung vor sich geht, ist die Lebensdauer der Tochtersubstanz gewöhnlich um einige Größenordnungen kleiner als die der Muttersubstanz, was den oben angeführten Anschauungen entspricht. Die einzige Ausnahme ist die Umwandlung Rd Ac $\rightarrow$ Ac X, wo das Verhältnis $\frac{T_{\text{Rd Ac}}}{T_{\text{Ac X}}}$ gleich 1,6 ist. Diese Umwandlung wird von einer γ-Strahlung begleitet, welche also wie im Falle der β-Strahler die Tochtersubstanz „stabilisiert“.

So eindeutig wie bei den β-Strahlern sind die Beziehungen bei den α-Strahlern jedoch nicht: es gibt Umwandlungen, welche von einer γ-Strahlung begleitet werden und wo die Muttersubstanz viele tausend Male stabiler ist als die Tochtersubstanz, so z. B. Ra $\xrightarrow{\alpha, \gamma}$ Ra Em, Ac X $\xrightarrow{\alpha, \gamma}$ Ac Em.

I. Unter Zugrundelegung der Umgruppierungshypothese lassen sich einige Schlüsse auf die Entstehung der γ-Strahlen ziehen.

Nehmen wir an, daß ein Atom dann zerfällt, wenn das zu emittierende Teilchen genügend Energie erhält, um die es bindende Anziehungskraft zu überwinden. Dann wird die Wahrscheinlichkeit

---

* $D = 1{,}9$ cm.

** Auch bei den Umwandlungen Ra B $\rightarrow$ Ra C und Ac B $\rightarrow$ Ac C, welche ebenso von einer „mittelharten“ γ-Strahlung ($D = 1{,}22$ cm und 1,54 cm) begleitet werden, ist das Verhältnis der Lebensdauern von derselben Größenordnung.

*** O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **14**, 873, 1913.

**** Siehe z. B. Meyer und Schweidler, l. c.

des Zerfalls um so größer sein, je schwächer das betreffende Teilchen im Kern gebunden ist. Schreibt man die γ-Strahlung den Übergängen der zu emittierenden Partikel zu, so muß die Zerfallswahrscheinlichkeit um so größer sein, je weicher die γ-Strahlung ist, da einer harten Strahlung in diesem Falle eine stärkere Bindung des zu emittierenden Teilchens entspricht. Wie wir oben sahen, ist dies tatsächlich der Fall. Man kann also die γ-Strahlung, wenigstens in den oben zitierten Fällen, dem Übergang der nächst zu emittierenden Partikel von einem Kernniveau aufs andere zuschreiben.

In den Fällen, wo die γ-Strahlung ohne Einfluß auf die Lebensdauer der Tochtersubstanz ist, so z. B. in dem schon zitierten Beispiel der Übergänge Ra $\rightarrow$ Ra Em, Ac X $\rightarrow$ Ac Em, kann die γ-Strahlung durch Übergänge anderer Kernbestandteile, nicht der, welche zunächst emittiert werden, entstehen. Daß dies möglich ist, beweist die Existenz einer γ-Strahlung bei Th C'', welches keine emittierungsfähigen Teilchen im Kern enthält.

II. Wie von Meitner* u. a. gezeigt wurde, erfolgt die Abgabe der γ-Strahlen aus dem Kerninnern nicht bei der (α- oder β-strahlenden) Muttersubstanz, sondern bei der entstehenden Tochtersubstanz. Die γ-Emission erfolgt also erst dann, wenn sich die Elektronenhülle, entsprechend der neuen Atomnummer, schon umgebildet hat, also mit einer gewissen „Verspätung" nach dem eigentlichen Atomzerfall. Eine solche „Verspätung" entspricht der Existenz eines Zwischenelementes zwischen der α- oder β-strahlenden Muttersubstanz und der uns bekannten Tochtersubstanz. Ein solches Zwischenelement hat dieselbe Atomnummer und dasselbe Atomgewicht wie die Tochtersubstanz, unterscheidet sich aber von der letzteren durch den Energieinhalt des Kernes und die Lebensdauer und geht, unter Abgabe von γ-Strahlen, in das übliche Tochterelement über.

Die Lebensdauer einer solchen Substanz muß sehr klein sein. Es wäre aber vielleicht möglich, durch Anwendung geeigneter Methoden (z. B. der von Jacobsen** zur Messung der Lebensdauer von Ra C' angewandten) ihre Existenz nachzuweisen und die Lebensdauer, die Zeit, welche zwischen einer Elektronen- und γ-Strahlenemission vergeht, zu bestimmen.

---

* L. Meitner, ZS. f. Phys. **26**, 169, 1924.
** J. C. Jacobsen, Phil. Mag. **47**, 23, 1924.

Es sei noch bemerkt, daß man bei der Annahme der Existenz eines solchen Zwischenelementes der Schwierigkeit entgeht, mit welcher jetzt die Zuordnung der γ-Strahlung verbunden ist. Wie sich aus der Analyse der β-Strahlspektren ergibt, erfolgt einerseits die γ-Strahlung aus dem Kern der Tochtersubstanz, andererseits hat die uns bekannte Tochtersubstanz entweder gar keine oder eine ganz andere γ-Strahlung, was den ersten Ergebnissen widerspricht. Durch die Annahme eines γ-strahlenden Zwischenelementes vermeidet man diesen Widerspruch vollständig.

Leningrad, Staatl. Röntgenol. u. Radiolog. Institut.

Zur Quantenmechanik der Radioaktivität. II.

Von **J. Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 18. Dezember 1928.)

Im Rahmen der vom Verfasser vorgeschlagenen Auffassung der Idee von Gamow wird die Behandlung des dreidimensionalen Problems durchgeführt (bei der Annahme kugelsymmetrischen Potentialsprunges). Die diskreten komplexen Eigenwerte ergeben sich auf ähnliche Weise wie in dem früher behandelten eindimensionalen Falle. Ein bemerkenswertes Resultat ist, daß das α-Teilchen mit positiver Energie (d. h. im unstabilen Zustand) in dem Atomkern nur dann vorhanden sein kann, wenn der Grenzradius, wo das Coulombgesetz aufhört, nicht allzu klein ist.

In dem ersten Teile dieser Arbeit habe ich die Rechnungen für das eindimensional schematisierte Problem mitgeteilt. Was den dreidimensionalen Fall betrifft, dürfen wir den Potentialverlauf analogerweise durch eine unstetige kugelsymmetrische Schwelle darstellen, da wir den wirklichen Potentialverlauf in den kleinen Kernabständen nicht kennen, und worauf es im wesentlichen ankommt, ist lediglich die Annahme, daß das α-Teilchen in kleinen Abständen vom Kern einer starken Anziehungskraft unterworfen ist.

Wir betrachten also die Wellengleichung

$$\Delta\psi + k(E-U)\psi = 0 \quad \left(k = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\right), \tag{1}$$

wo U innerhalb einer Kugel (mit Radius $r = l_1$) und außerhalb einer größeren Kugel (mit Radius $r = l_2$) verschwindet; nur zwischen l_1 und l_2 hat U einen konstanten positiven Wert, den wir weiterhin einfach mit U bezeichnen. Nehmen wir an, daß ψ nur vom Radius, aber nicht von den Winkeln abhängt (d. h. das „Azimutalquant“ Null ist), so erhalten wir aus (1) für die Schale zwischen l_1 und l_2

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + k(E-U)\psi = 0, \tag{2}$$

außerhalb dieser Schale und im Innern der kleineren Kugel

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + kE\psi = 0. \tag{3}$$

Nach der Transformation $\psi = \frac{1}{r}\chi$:

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial r^2} + k(E-U)\chi = 0, \tag{2'}$$

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial r^2} + kE\chi = 0. \tag{3'}$$

Wir suchen Lösungen, die für $r < l_1$ regulär sind, bei $r = l_1$ und $r = l_2$ noch stetige erste Ableitung haben und für $r > l_2$ in die weglaufende Welle

$$\psi = \frac{1}{r} e^{\alpha r} \quad (\alpha^2 = -kE)$$

übergehen.

Im inneren Gebiet, d. h. für $r < l_1$, haben wir die Lösung

$$\psi = \frac{1}{r} \sin (\sqrt{kE} \cdot r),$$

die auch für $r = 0$ analytisch ist. Die allgemeine reguläre Lösung im inneren Gebiet ist also

$$\psi_{III} = \frac{C}{r} (e^{\alpha r} - e^{-\alpha r}), \quad \alpha^2 = -kE. \tag{4}$$

(Wir bezeichnen das Gebiet $r < l_1$ mit III usw., wie im ersten Teile dieser Arbeit.)

Für $l_1 < r < l_2$ ergibt sich nach (2) und (2′):

$$\psi_{II} = \frac{1}{r} (A e^{\beta r} + B e^{-\beta r}), \quad \beta^2 = k(U - E). \tag{5}$$

An der Fläche $r = l_1$ sind die Randbedingungen

$$\left.\begin{aligned} C(e^{\alpha l_1} - e^{-\alpha l_1}) &= A e^{\beta l_1} + B e^{-\beta l_1}, \\ C\alpha(e^{\alpha l_1} + e^{-\alpha l_1}) &= \beta(A e^{\beta l_1} - B e^{-\beta l_1}) \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

zu erfüllen. Für $r = l_2$ soll gelten, da $\psi_I = \frac{1}{r} e^{\alpha r}$ ist:

$$\left.\begin{aligned} A e^{\beta l_2} + B e^{-\beta l_2} &= e^{\alpha l_2}, \\ \beta(A e^{\beta l_2} - B e^{-\beta l_2}) &= \alpha e^{\alpha l_2}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich nur um einen Vorzeichenwechsel in (6) von den entsprechenden des eindimensionalen Problems. Das kommt daher, daß die Regularitätsforderung für III im eindimensionalen zu einer Kosinusfunktion, im dreidimensionalen aber zu einem Sinus führt. Die Rechnungen sind mutatis mutandis durchzuführen. In der ersten Mitteilung wurde im Laufe der Rechnung ein Umstand nicht erwähnt, welcher aber eben für den dreidimensionalen Fall wichtig zu sein scheint. Es lohnt sich deshalb, im folgenden den wesentlichen Teil der Rechnung mitzuteilen.

Aus (7):

$$\left.\begin{aligned} 2A\beta &= (\beta + \alpha) e^{l_2(\alpha - \beta)}, \\ 2B\beta &= (\beta - \alpha) e^{l_2(\alpha + \beta)} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

und aus (6):

$$\left.\begin{aligned} 2A\beta e^{\beta l_1} &= C[(\beta+\alpha)e^{\alpha l_1} - (\beta-\alpha)e^{-\alpha l_1}], \\ 2B\beta e^{-\beta l_1} &= C[(\beta-\alpha)e^{\alpha l_1} - (\beta+\alpha)e^{-\alpha l_1}], \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

also nach (8) und (9):

$$\left.\begin{aligned} (\beta+\alpha)e^{l_2\alpha-(l_2-l_1)\beta} &= C[(\beta+\alpha)e^{\alpha l_1} - (\beta-\alpha)e^{-\alpha l_1}], \\ (\beta-\alpha)e^{l_2\alpha+(l_2-l_1)\beta} &= C[(\beta-\alpha)e^{\alpha l_1} - (\beta+\alpha)e^{-\alpha l_1}]. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Für die reellen und imaginären Komponenten von α und β gelten wieder die Relationen, die in dem ersten Teile angeführt wurden. Aus (10) ergibt sich die Näherung

$$C = \frac{\beta-\alpha}{2\beta} \cdot \frac{e^{l_2\alpha+(l_2-l_1)\beta}}{e^{\alpha l_1} - e^{-\alpha l_1}}. \tag{11}$$

Wir setzen dies in die zweite Gleichung von (10) ein:

$$\beta(e^{\alpha l_1} - e^{-\alpha l_1}) + \alpha(e^{\alpha l_1} + e^{-\alpha l_1}) = 0. \tag{12}$$

Zu dieser Relation kehren wir später zurück.

Die Tendenz des Näherungsverfahrens ist, daß wir vorläufig den reellen Teil des Eigenwertes berechnen können. Multiplizieren wir die beiden Gleichungen (10), so finden wir, daß die linke Seite des Produkts gegen C^2 sehr klein ist, d. h. der Faktor von C^2 auf der rechten Seite wird

$$(\beta^2-\alpha^2)e^{2\alpha l_1} + (\beta^2-\alpha^2)e^{-2\alpha l_1} - 2(\beta^2+\alpha^2) = 0.$$

Hier ist $\beta^2 = k(U-E_0)$, $\alpha^2 = -kE_0$ zu setzen, da wir jetzt den imaginären Teil von E weglassen. So ergibt sich für die Energie E_0

$$\sin(l_1\sqrt{kE_0}) = \sqrt{\frac{E_0}{U}}. \tag{13}$$

Die Wurzeln dieser Gleichung sind also die diskreten Energiewerte; aber nur solche Wurzeln sind zu nehmen, für welche $\cos(l_1\sqrt{kE_0})$ negativ ist. Man hat nämlich nicht nur (13), sondern auch (12) zu erfüllen. (12) ist bei $E = E_0$

$$i\beta\sin(l_1\sqrt{kE_0}) + \alpha\cos(l_1\sqrt{kE_0}) = 0,$$

und da $\beta = \sqrt{k(U-E_0)}$, $\alpha = i\sqrt{kE_0}$, muß $\cos(l_1\sqrt{kE_0})$ den negativen Wert annehmen*.

---

* Im eindimensionalen Falle ergibt sich (s. erste Mitteilung) anstatt der obigen Formel (13):

$$\cos(l_1\sqrt{kE_0}) = \sqrt{\frac{E_0}{U}},$$

und statt (12):

$$\beta\cos(l_1\sqrt{kE_0}) + i\alpha\sin(l_1\sqrt{kE_0}) = 0.$$

Das Vorzeichen von $\sin(l_1\sqrt{kE_0})$ muß also dort positiv sein.

Dies Resultat hat eine interessante Bedeutung. l_1 ist der Grenzradius, wo die Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes aufhört, U ist das Potential an dieser Grenze. Ist $l_1\sqrt{kU} > \frac{\pi}{2}$, so ist $\cos(l_1\sqrt{kE_0})$ für die kleinste Wurzel von (13) negativ. Ist aber $l_1\sqrt{kU} < \frac{\pi}{2}$, so gibt es für (13) eine einzige Wurzel, dafür ist aber $\cos(l_1\sqrt{kE_0})$ positiv, und infolgedessen gibt es keinen Eigenwert. Das heißt, wenn der Grenzradius des Coulombschen Feldes und die Höhe der Schwelle der Bedingung

$$l_1\sqrt{kU} \leqq \frac{\pi}{2} \quad \left(k = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\right)$$

genügen, so kann das α-Teilchen mit positiver Energie in dem Atomkern nicht mehr existieren. In diesem Falle kann das α-Teilchen in dem Kerne nur mit negativer Energie vorhanden sein, wobei der spontane Zerfall nicht möglich ist.

Schlußbemerkung. Wir haben gesehen, daß die ψ-Welle räumlich folgendermaßen abläuft: im innersten Gebiet ist die Amplitude recht groß, in der Potentialwand wird sie stark gedämpft, so daß die Amplitude beim Verlassen der Wand nach außen ziemlich klein ist. Nur in größeren Entfernungen nimmt sie allmählich zu, infolge des raumabhängigen exponentiellen Faktors. Es ist freilich nicht sehr befriedigend, daß die Wellenamplitude im räumlich Unendlichen exponentiell unendlich wird, aber an diesem Paradoxon ist weder die Wellenmechanik noch die hier vorgeschlagene Anwendung der Idee von Gamow schuld. Dieses Unendlichwerden ist lediglich die Folge eines anderen Paradoxons, das in der rein phänomenologischen Beschreibung des radioaktiven Zerfalls zum Vorschein kommt. Der Zerfall ist nämlich durch das exponentielle Abklingen beschrieben; es hat aber keinen Sinn, aus dem zeitlichen Abklingen in die Vergangenheit zurück zu extrapolieren. Von diesem Verbot kann aber die mathematische Behandlung nichts wissen, weder in der phänomenologischen Beschreibung noch in der quantenmechanischen Theorie, und die sinnlose Vergangenheit verursacht so das sinnlose Verhalten der ψ-Wellen im räumlich Unendlichen.

Für die Zerfallskonstante gilt auch in dem dreidimensionalen Falle die Formel (22) der ersten Mitteilung.

Beiträge zur Thermodynamik der Gemische.

Von **V. Fischer** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 20. Dezember 1928.)

Die Schmelz- und Verdampfungswärmen der Gemische aus zwei Bestandteilen. Ihr Zusammenhang mit den Schmelz- und Verdampfungswärmen der reinen Stoffe. Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen für ein Gemisch aus zwei Bestandteilen in ihrer allgemeinsten Form. Eine Anwendung auf die Spannungsgleichung für Quecksilber.

Schmelzwärmen und Verdampfungswärmen.

1. Die Schmelzwärmen bzw. Verdampfungswärmen r eines Gemisches aus zwei Bestandteilen 1 und 2 sind wie folgt definiert, wenn wir wieder unter i die Wärmeinhalte verstehen:

$$r_1 = \Delta i_1 = i_{f_1} - i_{g_1}, \tag{1}$$

$$r_2 = \Delta i_2 = i_{f_2} - i_{g_2}, \tag{2}$$

$$r = \Delta i = i_f - i_g, \tag{3}$$

$$r_{fg} = \Delta i_{fg} = x_{f_1} r_1 + x_{f_2} r_2, \tag{4}$$

$$r_{gf} = \Delta i_{gf} = x_{g_1} r_1 + x_{g_2} r_2. \tag{5}$$

Dabei bedeutet r_{gf} die Schmelz- bzw. Verdampfungswärme des Gemisches, r_{fg} die negative Erstarrungs- bzw. Kondensationswärme, wenn das eine Mal f der flüssige und g der feste Zustand, das andere Mal f der dampfförmige und g der flüssige Zustand ist.

Nach (3) folgt aus (4) und (5)*

$$r_{fg} = r - (x_{f_1} - x_{g_1})\left(\frac{\partial i_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{p,T}, \tag{6}$$

$$r_{gf} = r - (x_{f_1} - x_{g_1})\left(\frac{\partial i_g}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,T}. \tag{7}$$

Führen wir statt der Konzentrationen x die Konzentrationen z ein, so erhalten wir unter Benutzung der früheren Bezeichnungen

$$r = i_f - i_g, \tag{8}$$

$$r_{fg} = m_1 z_{f_1} r_1 + m_2 z_{f_2} r_2, \tag{9}$$

$$r_{gf} = m_1 z_{g_1} r_1 + m_2 z_{g_2} r_2 \tag{10}$$

---

* V. Fischer, ZS. f. Phys. **46**, 430, Gleichungen (42) und (43), 1928.

und

$$\bar{\mathfrak{r}}_{fg} = \bar{\mathfrak{r}} - (z_{f_1} - z_{g_1}) \left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{i}}_g}{\partial z_{g_1}} \right)_{p,T}. \tag{11}$$

$$\bar{\mathfrak{r}}_{gf} = \mathfrak{r} - (z_{f_1} - z_{g_1}) \left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{i}}_f}{\partial z_{f_1}} \right)_{p,T}. \tag{12}$$

2. Für das Gleichgewicht eines Gemisches aus zwei Bestandteilen 1 und 2 im Zustand f und g gilt

$$\mathfrak{i}_{f_1} - \mathfrak{i}_{g_1} = (\mathfrak{s}_{f_1} - \mathfrak{s}_{g_1})\, T, \tag{13}$$

$$\mathfrak{i}_{f_2} - \mathfrak{i}_{g_2} = (\mathfrak{s}_{f_2} - \mathfrak{s}_{g_2})\, T. \tag{14}$$

Nach (1) und (2) können wir (13) und (14) auch schreiben

$$\mathfrak{r}_1 = T\, \Delta \mathfrak{s}_1, \tag{15}$$

$$\mathfrak{r}_2 = T\, \Delta \mathfrak{s}_2. \tag{16}$$

Nun ist

$$\Delta \mathfrak{s}_{fg} = m_1 z_{f_1}\, \Delta \mathfrak{s}_1 + m_2 z_{f_2}\, \Delta \mathfrak{s}_2. \tag{17}$$

Führen wir (15) und (16) in (17) ein, so folgt daraus unter Beachtung von (9)

$$\bar{\mathfrak{r}}_{fg} = T\, \Delta \bar{\mathfrak{s}}_{fg}. \tag{18}$$

Ebenso wird

$$\bar{\mathfrak{r}}_{gf} = T\, \Delta \bar{\mathfrak{s}}_{gf}. \tag{19}$$

Damit erhalten wir die Gleichgewichtsbeziehungen*

$$d\, \Delta \bar{\xi}_{fg} = A\, \Delta \bar{\mathfrak{v}}_{fg}\, dp - \frac{\bar{\mathfrak{r}}_{fg}}{T} dT - (z_{f_1} - z_{g_1}) \left(\frac{\partial^2 \bar{\xi}_g}{\partial z_{g_1}^2} \right)_{p,T} dz_{g_1} = 0, \tag{20}$$

$$d\, \Delta \bar{\xi}_{gf} = A\, \Delta \bar{\mathfrak{v}}_{gf}\, dp - \frac{\bar{\mathfrak{r}}_{gf}}{T} dT - (z_{f_1} - z_{g_1}) \left(\frac{\partial^2 \bar{\xi}_f}{\partial z_{f_1}^2} \right)_{p,T} dz_{f_1} = 0. \tag{21}$$

3. Für die Auswertung der Gleichungen ist der Zusammenhang zwischen den Schmelz- und Verdampfungswärmen der Gemische und denen der reinen Stoffe zu ermitteln.

Bezeichnen wir die Mischungswärmen wieder mit $\mathfrak{q}$, so gilt**

$$\mathfrak{i}_{f_1} = i_{f_1} + \mathfrak{q}_{f_1}, \tag{22}$$

$$\mathfrak{i}_{f_2} = i_{f_2} + \mathfrak{q}_{f_2}. \tag{23}$$

---

* V. Fischer, ZS. f. Phys. **46**, 432, Gleichungen (62) und (63), 1928.

** Derselbe, ebenda **46**, 434, Gleichungen (85) und (86), 1928.

Diese Werte beziehen sich auf eine bestimmte Temperatur T und einen bestimmten Druck p des Gemisches. Bezeichnen wir die Schmelz- bzw. Siedetemperaturen der reinen Stoffe 1 und 2 bei diesem Druck p mit T_{s_1} und T_{s_2} und die zugehörigen Wärmeinhalte mit i_{s_1} und i_{s_2}, so ist

$$i_{f_1} = i_{s_1} + \int_{T_{s_1}}^{T} c_{p f_1} \, d\,T, \tag{24}$$

$$i_{f_2} = i_{s_2} + \int_{T_{s_2}}^{T} c_{p f_2} \, d\,T. \tag{25}$$

Entsprechende Gleichungen gelten für den Zustand g und den zugehörigen Grenzzustand σ.

Es ist daher, wenn wir unter r_1 und r_2 die Schmelz- bzw. Verdampfungswärmen der reinen Stoffe 1 und 2 bei den Temperaturen T_{s_1} und T_{s_2} verstehen, die dem Druck p des Gemisches entsprechen,

$$r_1 = i_{s_1} - i_{\sigma_1}, \tag{26}$$

$$r_2 = i_{s_2} - i_{\sigma_2} \tag{27}$$

und unter Beachtung von (24) und (25)

$$i_{f_1} - i_{g_1} = r_1 + \int_{T_{s_1}}^{T} (c_{p f_1} - c_{p g_1}) \, d\,T, \tag{28}$$

$$i_{f_2} - i_{g_2} = r_2 + \int_{T_{s_2}}^{T} (c_{p f_2} - c_{p g_2}) \, d\,T. \tag{29}$$

Mithin erhalten wir nach (22) und (23)

$$\mathfrak{r}_1 = r_1 + \mathfrak{q}_{f_1} - \mathfrak{q}_{g_1} + \int_{T_{s_1}}^{T} (c_{p f_1} - c_{p g_1}) \, d\,T, \tag{30}$$

$$\mathfrak{r}_2 = r_2 + \mathfrak{q}_{f_2} - \mathfrak{q}_{g_2} + \int_{T_{s_2}}^{T} (c_{p f_2} - c_{p g_2}) \, d\,T. \tag{31}$$

Wir benötigen noch in den Gleichungen (15) und (16) die Ausdrücke für $\Delta \mathfrak{s}_1$ und $\Delta \mathfrak{s}_2$. Zur Vereinfachung der Schreibweise setzen wir

$$\int_1^{z_{f_1}} \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right) d z_{f_1} = \mathfrak{e}_{f_1}, \tag{32}$$

$$\int_1^{z_{f_2}} \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right) d z_{f_2} = \mathfrak{e}_{f_2}. \tag{33}$$

Es ist dann

$$\mathfrak{s}_{f_1} = s_{f_1} + \mathfrak{e}_{f_1}, \tag{34}$$

$$\mathfrak{s}_{f_2} = s_{f_2} + \mathfrak{e}_{f_2}. \tag{35}$$

Setzen wir ferner

$$\mathfrak{q}_{f_1} - T\,\mathfrak{e}_{f_1} = \mathfrak{g}_{f_1}, \tag{36}$$

$$\mathfrak{q}_{f_2} - T\,\mathfrak{e}_{f_2} = \mathfrak{g}_{f_2}, \tag{37}$$

so folgt für die thermodynamischen Potentiale

$$\mu_{f_1} = \varphi_{f_1} + \mathfrak{g}_{f_1}, \tag{38}$$

$$\mu_{f_2} = \varphi_{f_2} + \mathfrak{g}_{f_2}. \tag{39}$$

Nun ist

$$s_{f_1} = s_{s_1} + \int_{T_{s_1}}^{T} c_{p f_1} \frac{d\,T}{T}, \tag{40}$$

$$s_{f_2} = s_{s_2} + \int_{T_{s_2}}^{T} c_{p f_2} \frac{d\,T}{T}. \tag{41}$$

Entsprechende Gleichungen gelten für den Zustand g und den zugehörigen Grenzzustand σ. Damit folgt weiter:

$$s_{s_1} - s_{\sigma_1} = \frac{r_1}{T_{s_1}}, \tag{42}$$

$$s_{s_2} - s_{\sigma_2} = \frac{r_2}{T_{s_2}} \tag{43}$$

und

$$\Delta \mathfrak{s}_1 = \frac{r_1}{T_{s_1}} + \mathfrak{e}_{f_1} - \mathfrak{e}_{g_1} + \int_{T_{s_1}}^{T} (c_{p f_1} - c_{p g_1}) \frac{d\,T}{T}, \tag{44}$$

$$\Delta \mathfrak{s}_2 = \frac{r_2}{T_{s_2}} + \mathfrak{e}_{f_2} - \mathfrak{e}_{g_2} + \int_{T_{s_2}}^{T} (c_{p f_2} - c_{p g_2}) \frac{d\,T}{T}. \tag{45}$$

Führen wir (44), (45) und (30), (31) in (15), (16) ein, so erhalten wir

$$r_1\left(1-\frac{T}{T_{s_1}}\right)+\int_{T_{s_1}}^{T}(c_{pf_1}-c_{pg_1})\,dT-T\int_{T_{s_1}}^{T}(c_{pf_1}-c_{pg_1})\frac{dT}{T}$$
$$+\mathfrak{g}_{f_1}-\mathfrak{g}_{g_1}=0, \quad (46)$$

$$r_2\left(1-\frac{T}{T_{s_2}}\right)+\int_{T_{s_2}}^{T}(c_{pf_2}-c_{pg_2})\,dT-T\int_{T_{s_2}}^{T}(c_{pf_2}-c_{pg_2})\frac{dT}{T}$$
$$+\mathfrak{g}_{f_2}-\mathfrak{g}_{g_2}=0. \quad (47)$$

Können wir die Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen innerhalb der Integrationsgrenzen vernachlässigen, so geht die Gleichung (46) über in

$$\frac{r_1-(c_{pf_1}-c_{pg_1})T_{s_1}}{2{,}3\,A\,R_1}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{s_1}}\right)-\frac{c_{pf_1}-c_{pg_1}}{A\,R_1}\lg\frac{T}{T_{s_1}}$$
$$+\frac{\mathfrak{g}_{f_1}-\mathfrak{g}_{g_1}}{2{,}3\,A\,R_1\,T}=0. \quad (48)$$

Wir setzen

$$A_1=-\frac{r_1-(c_{pf_1}-c_{pg_1})T_{s_1}}{2{,}3\,A\,R_1}, \quad (49)$$

$$B_1=-\frac{c_{pf_1}-c_{pg_1}}{A\,R_1}. \quad (50)$$

Damit schreibt sich Gleichung (48)

$$-A_1\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{s_1}}\right)+B_1\lg\frac{T}{T_{s_1}}+\frac{\mathfrak{g}_{f_1}-\mathfrak{g}_{g_1}}{2{,}3\,A\,R_1\,T}=0. \quad (51)$$

Ebenso wird

$$-A_2\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{s_2}}\right)+B_2\lg\frac{T}{T_{s_2}}+\frac{\mathfrak{g}_{f_2}-\mathfrak{g}_{g_2}}{2{,}3\,A\,R_2\,T}=0. \quad (52)$$

Die Größen A und B sind identisch mit denen für die Bestimmung der Dampfspannungs- und Schmelzkurven reiner Stoffe*, nur mit dem Unterschied, daß sie jetzt keine Unveränderlichen, sondern Funktionen des Gleichgewichtsdruckes p sind. Um daher die in den Größen $\mathfrak{g}$ enthaltenen Gleichgewichtskonzentrationen aus den Gleichungen (51) und (52) für einen bestimmten Druck p zu berechnen, müssen wir die zu diesem Druck gehörigen Schmelz- bzw. Siedetemperaturen sowie Schmelz- bzw. Verdampfungswärmen der reinen Stoffe in die Größen A und B einführen.

* V. Fischer, ZS. f. Phys. **43**, 132, 143, 1927.

Wenn wir beachten, daß für den reinen festen Stoff 1 und seine Schmelze

$$\frac{A_1}{T_{s_1}} - B_1 \lg T_{s_1} + C_1 = 0 \tag{53}$$

ist, und für die reine Flüssigkeit und ihren Dampf

$$\frac{A_1}{T_{s_1}} - B_1 \lg T_{s_1} + C_1 = \lg p, \tag{54}$$

so erhalten wir aus Gleichung (51) für eine Legierung und ihre Schmelze

$$\frac{A_1}{T} - B_1 \lg T + C_1 + \frac{\mathfrak{F}_{g_1} - \mathfrak{F}_{f_1}}{2{,}3\, A\, R_1\, T} = 0, \tag{55}$$

sowie für ein Flüssigkeitsgemisch und seinen Dampf

$$\frac{A_1}{T} - B_1 \lg T + C_1 + \frac{\mathfrak{F}_{f_1} - \mathfrak{F}_{g_1}}{2{,}3\, A\, R_1\, T} = \lg p. \tag{56}$$

Die entsprechenden Gleichungen folgen aus (52) für den Stoff 2.

4. Wir können die Schmelz- bzw. Verdampfungswärmen der reinen Stoffe 1 und 2 auch auf deren Sättigungsdrucke p_{s_1} und p_{s_2} bei der Temperatur T des Gemisches beziehen.

Setzen wir

$$\left(\frac{\partial i_{f_1}}{\partial p}\right)_T = -A\left[T\left(\frac{\partial v_{f_1}}{\partial T}\right)_p - v_{f_1}\right] = A\,\beta_{f_1}, \tag{57}$$

$$\left(\frac{\partial i_{f_2}}{\partial p}\right)_T = -A\left[T\left(\frac{\partial v_{f_2}}{\partial T}\right)_p - v_{f_2}\right] = A\,\beta_{f_2}; \tag{58}$$

bezeichnen wir jetzt zum Unterschied gegen den vorhergehenden Fall die Wärmeinhalte der reinen Stoffe im Grenzzustand mit i' und beachten wir, daß wir nunmehr bei unveränderter Temperatur integrieren müssen, so wird

$$i_{f_1} = i'_{s_1} + A\int_{p_{s_1}}^{p} \beta_{f_1}\, dp, \tag{59}$$

$$i_{f_2} = i'_{s_2} + A\int_{p_{s_2}}^{p} \beta_{f_2}\, dp. \tag{60}$$

Mit (59) und (60) wird

$$r_1 = r'_1 + q_{f_1} - q_{g_1} + A\int_{p_{s_1}}^{p} (\beta_{f_1} - \beta_{g_1})\, dp, \tag{61}$$

$$r_2 = r'_2 + q_{f_2} - q_{g_2} + A\int_{p_{s_2}}^{p} (\beta_{f_2} - \beta_{g_2})\, dp. \tag{62}$$

Ferner ist

$$s_{f_1} = s'_{s_1} - A\int_{p_{s_1}}^{p}\left(\frac{\partial v_{f_1}}{\partial T}\right)_p dp, \tag{63}$$

$$s_{f_2} = s'_{s_2} - A\int_{p_{s_2}}^{p}\left(\frac{\partial v_{f_2}}{\partial T}\right)_p dp, \tag{64}$$

sowie

$$s'_{s_1} - s'_{o_1} = \frac{r'_1}{T}, \tag{65}$$

$$s'_{s_2} - s'_{o_2} = \frac{r'_2}{T}. \tag{66}$$

Daher wird, siehe (34) und (35),

$$\Delta\mathfrak{s}_1 = \frac{r'_1}{T} + \mathfrak{e}_{f_1} - \mathfrak{e}_{g_1} - A\int_{p_{s_1}}^{p}\left[\left(\frac{\partial v_{f_1}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_{g_1}}{\partial T}\right)_p\right]dp, \tag{67}$$

$$\Delta\mathfrak{s}_2 = \frac{r'_2}{T} + \mathfrak{e}_{f_2} - \mathfrak{e}_{g_2} - A\int_{p_{s_2}}^{p}\left[\left(\frac{\partial v_{f_2}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_{g_2}}{\partial T}\right)_p\right]dp. \tag{68}$$

Aus (57) und (58) folgt nun

$$\beta_{f_1} + T\left(\frac{\partial v_{f_1}}{\partial T}\right)_p = v_{f_1}, \tag{69}$$

$$\beta_{f_2} + T\left(\frac{\partial v_{f_2}}{\partial T}\right)_p = v_{f_2}. \tag{70}$$

Führen wir wieder (61), (62) und (67), (68) in (15), (16) ein, so erhalten wir unter Berücksichtigung von (36), (37) und (69), (70)

$$A\int_{p_{s_1}}^{p}(v_{f_1} - v_{g_1})\,dp = \mathfrak{g}_{g_1} - \mathfrak{g}_{f_1}, \tag{71}$$

$$A\int_{p_{s_2}}^{p}(v_{f_2} - v_{g_2})\,dp = \mathfrak{g}_{g_2} - \mathfrak{g}_{f_2}. \tag{72}$$

Bedeutet f den flüssigen und g den gasförmigen Zustand, vernachlässigen wir den spezifischen Rauminhalt im flüssigen Zustand als klein gegen denjenigen im gasförmigen Zustand, und setzen wir für den letzteren die Geltung der Zustandsgleichung

$$pv = RT \tag{73}$$

für vollkommene Gase voraus, so folgt aus den Gleichungen (71) und (72) unter Beachtung, daß die Integration bei gleichbleibender Temperatur zu erfolgen hat,

$$\lg p - \lg p_{s_1} = \frac{\mathfrak{F}_{f_1} - \mathfrak{F}_{g_1}}{2{,}3\, A\, R_1\, T}, \tag{74}$$

$$\lg p - \lg p_{s_2} = \frac{\mathfrak{F}_{f_2} - \mathfrak{F}_{g_2}}{2{,}3\, A\, R_2\, T}. \tag{75}$$

Unter Beachtung von (54) geht Gleichung (74) in (56) über. Das Entsprechende gilt für Gleichung (75).

Die Gleichungen (74) und (75) sind dann von Vorteil, wenn die Verdampfungswärmen und die spezifischen Wärmen der zu untersuchenden Stoffe nicht bekannt sind, hingegen die Siedetemperaturen mit den zugehörigen Dampfspannungen als gegeben vorliegen.

Verstehen wir unter f den flüssigen und unter g den festen Zustand, vernachlässigen wir die Veränderungen der spezifischen Rauminhalte als gering und setzen sie gleich den spezifischen Rauminhalten s und σ im Grenzzustand, so gehen die Gleichungen (71) und (72) über in

$$A\,(s_1 - \sigma_1)\,(p - p_{s_1}) = \mathfrak{F}_{g_1} - \mathfrak{F}_{f_1}, \tag{76}$$

$$A\,(s_2 - \sigma_2)\,(p - p_{s_2}) = \mathfrak{F}_{g_2} - \mathfrak{F}_{f_2}. \tag{77}$$

An anderer Stelle haben wir gezeigt*, daß

$$\frac{(s_1 - \sigma_1)\,(p_{s_1} - p)}{2{,}3\, R_1\, T} = \frac{A_1}{T} - B_1 \lg T + C_1 \tag{78}$$

ist, wobei A_1, B_1 und C_1 wieder durch (49), (50) und (53) gegeben sind. Führen wir (78) in Gleichung (76) ein, so geht sie über in (55). Das Entsprechende gilt wieder für Gleichung (77). Es sei noch bemerkt, daß für $T = T_{s_1}$ Gleichung (78) in (53) übergeht, da dann $p_{s_1} = p$ wird.

5. Von Bridgman wurde für Quecksilber die Änderung des Druckes mit der Schmelztemperatur durch Versuche bestimmt**. Wir können daher die Gleichung (78) daran überprüfen. Ersetzen wir in derselben die Gaskonstante R_1 durch das Molekulargewicht m_1, so können wir sie in der Form schreiben:

$$p_{s_1} = p + \frac{1950}{(s_1 - \sigma_1)\, m_1}\,[A_1 - T\,(B_1 \lg T - C_1)]. \tag{79}$$

Wir setzen

$$p = 1\ \mathrm{kg/cm^2}$$

---

* V. Fischer, ZS. f. Phys. **43**, 142, 143, 1927.

** P. W. Bridgman, Mercury, liquid and solid, under pressure. Proc. Amer. Acad. **47**, 347, 1911.

und wählen zur Bestimmung der Unveränderlichen die Bridgmanschen Werte*

$$c_{p\,s} - c_{p\,\sigma} = 0.0333 - 0{,}034 = -0{,}0007,$$
$$r_1 = 2{,}735,$$
$$T_{s_1} = 234{,}15^0\,\mathrm{K},$$
$$s - \sigma = 0{,}002\,534\,\mathrm{dm^3/kg},$$
$$m_1 = 200,$$

dann erhalten wir aus (49), (50) und (53)

$$A_1 = -126{,}99,$$
$$B_1 = 0{,}0307,$$
$$C_1 = 0{,}615.$$

Führen wir diese Werte in Gleichung (79) ein, so geht sie über in

$$p_{s_1} = 1 + 384{,}846\,[-126{,}99 - T\,(0{,}0307 \lg T - 0{,}615)]. \quad (80)$$

Gleichung (80) stellt eine flache Kurve dar, die in Übereinstimmung mit den Bridgmanschen Versuchsergebnissen gegen die T-Achse konkav ist und nur wenig von einer Geraden abweicht.

Vernachlässigen wir den Unterschied der spezifischen Wärmen als gering, so folgt aus (49), (50) und (53)

$$A_1 = -\frac{r_1}{2{,}3\,A\,R_1} = -119{,}81,$$
$$B_1 = 0,$$
$$C_1 = -\frac{A_1}{T_{s_1}} = 0{,}512.$$

Damit geht (80) über in die Gleichung der Geraden

$$p_{s_1} = -46\,107{,}4 + 197{,}04\,T. \quad (81)$$

Bridgman hat aus einer Versuchsreihe die folgende Gleichung ermittelt**:

$$p_{s_1} = 197{,}7\,(t + 38{,}85), \quad (82)$$

die, in Kelvingrade umgerechnet, ergibt:

$$p_{s_1} = -46\,291{,}455 + 197{,}7\,T. \quad (83)$$

Wir erkennen die gute Übereinstimmung zwischen der aus (79) abgeleiteten Geraden und der von Bridgman empirisch ermittelten. Es sei bemerkt, daß für die Aufstellung der Gleichung (81) nur die Schmelzwärme und die spezifischen Rauminhalte bei 1 Atm. benutzt wurden.

---

* P. W. Bridgman, Mercury, liquid and solid, under pressure. Proc. Amer. Acad. 47, 421, 422, 428, 1911.

** Derselbe, ebenda, S. 392.

In der nachfolgenden Tabelle sind für verschiedene Schmelztemperaturen neben den Versuchswerten von Bridgman* die sich aus den Gleichungen (80) und (81) ergebenden Drucke in kg/cm² eingetragen.

t^0 C	Bridgman	Gleichung (81)	Gleichung (80)
— 30	1 740	1 773	1 815
— 20	3 710	3 744	3 803
— 10	5 670	5 714	5 885
0	7 640	7 684	7 862
+ 10	9 620	9 655	9 940
+ 20	11 600	11 625	11 906

* P. W. Bridgman, Mercury, liquid and solid, under pressure. Proc. Amer. Akad. 47, 432, 1911.

Über die Superdispersion.

Von **Tokio Takeuchi**, z. Z. in Göttingen.

(Eingegangen am 9. Januar 1929.)

Die Masse und die Größe des Photons sind rein wellenmechanisch berechnet. Die kritische Frequenz ist auch diskutiert.

§ 1. Die Masse des Photons. In dieser Zeitschrift* habe ich schon gezeigt, daß die gekrümmte Welt die Superdispersion hat und daß der Brechungsindex des leeren Raumes für die Lichtwelle von der Frequenz ν

$$n = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\nu_0^2}{\nu^2}}}$$

ist, wo

$$\nu_0 = \frac{c}{2\pi}\sqrt{\lambda} \quad (\lambda = \text{kosmologischer Faktor}) \tag{1}$$

ist. Auf der anderen Seite haben wir für die freie Bewegung des Photons

$$n = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\nu_0^2}{\nu^2}}},$$

wo

$$\nu_0 = \frac{m_0 c^2}{h} \quad (m_0 = \text{Ruhemasse des Photons}) \tag{2}$$

und

$$\nu = \frac{m c^2}{h} \quad (m = \text{Masse des Photons})$$

sind.

Vergleichen wir (1) und (2), so erhalten wir

$$m_0 = \frac{h}{2\pi c}\sqrt{\lambda}. \tag{3}$$

Wenn

$$\lambda \approx 10^{-52}\,\frac{1}{\text{cm}^2}$$

ist, so ergibt sich

$$m_0 \approx 0{,}4 \cdot 10^{-63}\ \text{Gramm}.$$

§ 2. Die Größe des Photons. Wir lassen das Photon in einem genügend großen Gefäß mit absolut starren Wänden durch die innere

---

* T. Takeuchi, ZS. f. Phys. **50**, 700, 1928.

Wirkung explodieren. Die Wände des Gefäßes sollen jedes auftreffende Teilchen zurückreflektieren. Dann haben wir ein ideales Gas aus vielen Molekülen vor uns, das nach der Theorie von Fermi vollständig entartet sein müßte. Bezeichnen wir durch $\overline{L_0}$ die durchschnittliche kinetische Nullpunktsenergie der Moleküle, so gilt folgende Gleichung:

$$\overline{L_0} = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{2/3}}{m}.$$

Hier bedeutet n die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit, m die Masse eines Moleküls und h die Plancksche Konstante*.

Es mag das Photon eine Kugel vom Radius r_0 sein. Wir lassen die Explosion in einem kugelförmigen Gefäß stattfinden, dessen innerer Radius sr_0 beträgt, wobei s natürlich sehr viel größer als 1 sein muß. Das Photon mag in n' Moleküle zerfallen, wobei n' selbstverständlich nicht kleiner als 2 sein kann. Wenn m_0 die Ruhemasse des Photons darstellt, so erhält man aus dem Energieprinzip

$$r_0 \geqq \left(\frac{3}{40}\right)^{1/2}\left(\frac{9}{2\pi^2}\right)^{1/3} \frac{n'^{4/3}}{s} \frac{h}{m_0 c}.$$

Wir dürfen in dieser Ungleichung die rechte Seite noch mehr dadurch verkleinern, daß wir für n' den kleinsten möglichen Wert 2 einsetzen und für s eine sehr große Zahl wählen. Dann ergibt sich

$$r_0 \geqq \left(\frac{3}{40}\right)^{1/2}\left(\frac{9}{2\pi^2}\right)^{1/3} \frac{2^{4/3}}{s} \cdot 2\pi \cdot 10^{26}\,\text{cm}.$$

Die Erhaltung der Schwingungszahl des Lichtes bei der Fortpflanzung zeigt, daß das Photon eine bestimmte stabile Struktur haben muß. Und nach unserer Ungleichung dürfen wir mit Sicherheit sagen, daß kein Photon, dessen Radius gleich oder kleiner als der oben Gesagte wäre, unmöglich in noch kleinere Teile zerspringen könnte.

§ 3. Die kritische Frequenz. Die Dispersion des Kontinuums zeigt, daß ν_0 die kritische Frequenz ist. In dem kritischen Falle gibt jedes Quant von der ν-Welle an jede Superkorpuskel** seine Bewegungsgröße ab. Die Anzahl der Zusammenstöße zwischen den Superkorpuskeln und den ν-Quanten ist

$$\frac{\nu_0^2}{\nu^2} = \frac{N_0}{N},$$

* Vgl. W. Anderson, Ann. d. Phys. 87, 536, 1928.

** Der λ-Faktor bedeutet die Existenz eines Druckes im Vakuum. Deshalb kann man von der „Superkorpuskel" sprechen. Vgl. meine Arbeit, die demnächst in The Tôhoku Mathematical Journal erscheinen wird.

wobei N_0 die Zahl der Superkorpuskeln in der Volumeneinheit und N diejenigen der ν-Quanten darstellt. Nach Einstein ist der Energieverlust dI in der Zeit dt und pro Volumeneinheit, wenn eine Strahlung von der Schwingungszahl ν und der Intensität I einstrahlt,

$$-dI = A_{12} N_0 h\nu dt = A_{12} \frac{\nu_0^3}{\nu^2} N h\nu dt$$

$$= I\alpha dx = I\alpha v dt \quad (v = \text{effektive Geschwindigkeit}),$$

wo A_{12} ein Proportionalitätsfaktor und $\alpha (\leqq 1)$ der Absorptionskoeffizient ist.

Göttingen, 20. Oktober 1928.

Über die Grundprinzipien der speziellen Relativitätstheorie Einsteins.

Von **M. Broszko** in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Dezember 1928.)

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß, entgegen der diesbezüglichen Auffassung Einsteins: 1. das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit sich als eine einfache Folgerung aus dem Prinzip der Relativität ergibt, 2. die Konstanz der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Welle in Inertialsystemen sämtlichen, eine raumzeitliche Periodizität aufweisenden Erscheinungen eigen ist.

Die spezielle Relativitätstheorie Einsteins stützt sich auf zwei Grundannahmen, die von dem Urheber dieser Theorie als zwei ebenbürtige, somit voneinander unabhängige Fundamentalprinzipien aufgefaßt und behandelt werden. Die Richtigkeit dieser beiden Grundprinzipien kann nicht in Zweifel gezogen werden, da ja sowohl das Relativitätsprinzip, wie auch das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit einen sehr reichen Schatz von Erfahrungen zusammenfaßt, denen die feinsten und genauesten Messungen zugrunde liegen. Die von Einstein angenommene Unabhängigkeit dieser beiden Grundprinzipien* kann dagegen angezweifelt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß der letzterwähnte Zweifel vollberechtigt ist. Denn es kann leicht bewiesen werden, daß das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit nichts anderes ist als eine Folgerung, die sich auf dem einfachsten Wege aus dem Prinzip der Relativität ergibt.

Zum Zwecke der Beweisführung ziehe man zwei rechtwinklige Koordinatensysteme K und K' in Betracht, die sich gegeneinander mit der unveränderlichen relativen Geschwindigkeit v derart bewegen, daß bei ständiger Parallelität der sich entsprechenden Koordinatenachsen der beiden Systeme ein Koordinatenachsenpaar (die Achsen X und X') dauernd zusammenfällt. Längs der Richtungsgeraden dieses zusammenfallenden Koordinatenachsenpaares pflanze sich der Strahl einer Lichtwelle fort

---

* Am deutlichsten wird diese Annahme von Einstein in seiner „Erwiderung auf eine Bemerkung von M. Abraham" ausgesprochen (siehe Ann. d. Phys. **38**, 1059, 1912), in der es heißt:

»Die gegenwärtig als „Relativitätstheorie" bezeichnete Theorie ruht auf zwei Prinzipien, die voneinander durchaus unabhängig sind, nämlich

1. dem Relativitätsprinzip (bezüglich gleichförmiger Translation),
2. dem Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit«.

Während einer im Koordinatensystem K gemessenen Zeitdauer mögen m Koinzidenzen des Anfangspunktes O dieses Systems mit den Knoten der Lichtwelle konstatiert worden sein, und der Anfangspunkt O' des Koordinatensystems K' möge sich während derselben Zeitdauer um n Wellenlängen gegen den Punkt O verschoben haben. Das Relativitätsprinzip berechtigt dann zur folgenden Aussage: Falls im Verlaufe des betrachteten Bewegungsvorganges während einer im Koordinatensystem K' gemessenen Zeitdauer m Koinzidenzen des Punktes O' mit den Wellenknoten konstatiert worden sind, so mußte der Anfangspunkt O während derselben Zeitdauer sich um n Wellenlängen gegen den Anfangspunkt O' verschoben haben.

Das Ergebnis der vorstehenden einfachen Betrachtung bringe man nun nach der von Minkowski eingeführten Weise geometrisch zur Darstellung, und es werde dabei zwecks Vereinfachung dieser Darstellung angenommen, daß in demjenigen Zeitpunkte, von dem an mit der Zählung der Koinzidenzen in den beiden Koordinatensystemen angefangen worden ist, die Punkte O und O' miteinander und mit einem Knoten der Lichtwelle koinzidierten. Die Geraden Ωx und Ωt (Fig. 1) seien die beiden Bezugsachsen x und t des Systems K. Die Gesamtheit der parallelen und voneinander gleichentfernten Geraden $AA', \ldots DD', \ldots$ stelle in der xt-Ebene die Weltlinien der Knotenpunkte der Lichtwelle dar. Es wird dann jede Querlinie durch diese Weltlinien in Strecken geteilt, die im folgenden als „Knotenintervalle" bezeichnet werden mögen. Trägt man nun auf der t-Achse von dem Punkte Ω die Strecke ΩA auf, deren Länge $(m-1)$ Knotenintervalle enthält, und legt man an den Endpunkt A dieser Strecke die zur x-Achse parallele und $2n$ Knotenintervalle enthaltende Strecke AB an, so erhält man in der Verbindungsgeraden ΩB die Bezugsachse t' des Systems K'. Wird hierauf längs der t'-Achse von dem Punkte $\Omega \equiv \Omega'$ eine $(m-1)$ Knotenintervalle enthaltende Strecke $\Omega' A'$ aufgetragen, und an den Endpunkt A' dieser Strecke eine $2n$ Knotenintervalle enthaltende Strecke $A'B'$ derart angelegt, daß ihr Endpunkt B' in die t-Achse fällt, so erhält man in der zur Strecke $A'B'$ parallelen Geraden $\Omega' x'$ die zweite Bezugsachse des Systems K'. Nach einer derartigen Festlegung

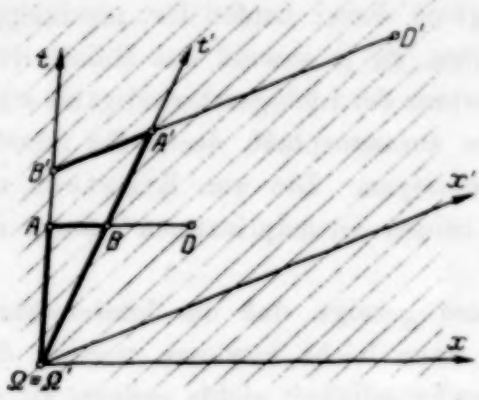


Fig. 1.

der gegenseitigen Lage der beiden Bezugssysteme (x, t) und (x', t') verlängere man die Geraden AB und $A'B'$ bis zu ihrem Schnitt in den Punkten D bzw. D' mit der durch den Punkt $\mathfrak{Q} \equiv \mathfrak{Q}'$ hindurchgehenden Weltlinie desjenigen Knotens, der am Anfang der Zeitrechnung mit den Punkten O und O' zusammenfiel. Ein Blick auf die Abbildung genügt dann, um sich zu überzeugen, daß die aus dem Relativitätsprinzip sich ergebende Gleichheit $\frac{AB}{\mathfrak{Q}A} = -\frac{A'B'}{\mathfrak{Q}'A'} = v$ zwangsweise zu der Gleichheit $\frac{AD}{\mathfrak{Q}A} = \frac{A'D'}{\mathfrak{Q}'A'}$ führt. Da nun aber das Verhältnis $\frac{AD}{\mathfrak{Q}A}$ bzw. $\frac{A'D'}{\mathfrak{Q}'A'}$ nichts anderes bedeutet wie die Geschwindigkeit c bzw. c' der Lichtwelle im Koordinatensystem K bzw. K', so ergibt sich das zweite Fundamentalprinzip Einsteins tatsächlich als eine einfache Folgerung aus seinem ersten Fundamentalprinzip.

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß man eine mit der vorstehenden identische Überlegung auf eine beliebige Erscheinung anwenden kann, insofern nur diese Erscheinung sowohl in der Zeit als auch in der Richtung der beiden zusammenfallenden Koordinatenachsen X und X' periodisch verläuft. Diese identischen Überlegungen müssen naturgemäß zu dem identischen Endergebnis führen, und zwar zu der Gleichung $c = c'$. Die Konstanz der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Welle in Inertialsystemen bildet somit eine Eigenschaft, die sämtlichen, eine raumzeitliche Periodizität aufweisenden Erscheinungen gemeinsam ist.

Die Funkenspannung bei Drucken $p < 760$ mm Hg und das Minimumpotential, unter Berücksichtigung der Elektrodenfunktion dargestellt.

(Dritter Nachtrag *.)

Von **Fr. Klingelfuss** in Basel.

(Eingegangen am 12. Dezember 1928.)

Aus der Energiegleichung beim Minimumpotential läßt sich eine einfache Gleichung zur Berechnung der Elementarladung ableiten. Es wird gezeigt, daß sich auch die universale Boltzmannsche Entropiekonstante sowie die absolute Gaskonstante durch Konstanten aus der Energiegleichung beim Minimumpotential darstellen lassen.

In der vorhergehenden Mitteilung konnte gezeigt werden, daß sich aus der Energiegleichung beim Minimumpotential die Elementarladung in elst. CGS-Einh. in guter Annäherung an den Millikanschen Wert ergibt.

Multipliziert man nun die Gleichung (14a) a. a. O.* beiderseits mit 2π, so erhält man, indem man zugleich $2\pi e = e_0$ setzt,

$$4\pi h \nu_k = e_0 V_k. \tag{17}$$

Mit $h = 654 \cdot 10^{-29}$ ergibt die Rechnung für

$$4\pi h = 82{,}184 \cdot 10^{-27}.$$

Nach (9) a. a. O. erhielten wir

$$\lambda_k = 82{,}171 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Es ist daher

$$\frac{4\pi h}{\lambda_k} = 10^{-19}; \qquad \text{Dim.}\,[l\,m\,t^{-1}]. \tag{18}$$

Wir schreiben nun in (17) für $4\pi h$ den aus (18) sich ergebenden Wert und erhalten

$$\lambda_k \cdot \nu_k \cdot 10^{-19} = e_0 V_k \tag{17a}$$

und daraus, indem wir $\lambda_k \cdot \nu_k = c$ (c = Lichtgeschwindigkeit) setzen können,

$$\underline{e_0 V_k = c \cdot 10^{-19}\ \text{Erg}.} \tag{19}$$

Nach (15) a. a. O. ist $V_k = 1$ CGS-Einh.; indem wir nun (19) beiderseits durch V_k dividieren, ergibt sich die Elektr.-Menge

$$e_0 = c \cdot 10^{-19}\ \text{CGS},$$

---

* ZS. f. Phys. **52**, 126, 746, 1928; **52**, 890, 1929. Man lese in Bd. 52, S. 137, zweite Zeile: Drucken statt Spannungen.

und setzen wir $e_0 = 2\pi e$ ein, so erhalten wir für die Elementarladung die einfache Gleichung

$$e = \frac{3 \cdot 10^{-9}}{2\pi} \text{ elst. CGS-Einh.} \qquad (20)$$

Nach diesem Ausdruck läßt sich die Elementarladung in beliebiger Annäherung berechnen, und man erhält

$$e = 4{,}774\,648 \ldots . 10^{-10} \text{ elst. Einh.}$$

Über die physikalische Bedeutung von $e_0 = 2\pi e = 3 \cdot 10^{-9}$ elst. Einh. läßt sich nach obiger Darstellung nichts Bestimmtes aussagen. In einer voraussichtlich demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Untersuchung über das Funkenpotential in Luft bei Atmosphärendruck nach den Gesetzen der Ionenleitung in Gasen stößt man auf den Ausdruck $q = 2\pi e = 1 \cdot 10^{-19}$ el. magn. E., was die Veranlassung zu der vorstehenden Untersuchung gegeben hat. Daselbst ergibt sich $q = e_0$ als die mit Masse von Molekül- oder Atomgröße beschwerte und relativ in Ruhe befindliche, einwertige Ionenladung gegenüber der sehr schnell bewegten Ladung e des freien Elektrons.

Eine Änderung der Elementarladung, die dann eine Konstanz der Masse zur Voraussetzung macht, ist nach den Ausführungen G. v. Gleichs* denkbar; sie ändert nichts an der atomistischen Theorie der Elektrizität. Mit dem Ergebnis $e_0 = 2\pi e$ würde die Hypothese eine bestimmte Unterlage erhalten. Es sei bezüglich des Näheren auf die v. Gleichsche Arbeit verwiesen, in der e und e_0 die gleiche Bedeutung wie hier haben, so daß der Wert $e_0 = 2\pi e$ in die Gleichungen (12) und (14) daselbst eingesetzt werden kann.

Im Anschluß an den zweiten Nachtrag** läßt sich auch zeigen, daß die universale Boltzmannsche Entropiekonstante k und die absolute Gaskonstante R_0 mit Konstanten der Energiegleichung für das Minimumpotential dargestellt werden können.

Wir erhielten nach (16) a. a. O.** für die Konstante im Wien-Planckschen Strahlungsgesetz $c_2 = 2h\nu_k c$. Planck setzt $c_2 = \frac{ch}{k}$, wo k die universale Entropiekonstante bedeutet. Durch Gleichsetzung dieser beiden Ausdrücke für c_2 lassen sich c und h eliminieren, und man erhält für die universale Boltzmannsche Entropiekonstante

$$k = \frac{1}{2\nu_k} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda_k}{c}, \qquad (21)$$

* G. v. Gleich, Ann. d. Phys. 83, 247—254, 1927.
** ZS. f. Phys. 52, 890, 1929.

und weiterhin für die absolute Gaskonstante

$$R_0 = \frac{L}{2\,\nu_k} = \frac{L}{2}\cdot\frac{\lambda_k}{c}. \tag{22}$$

L bedeutet hier die Loschmidtsche Zahl für das Mol.

Wenn auch kaum zu erwarten ist, daß die bisherigen numerischen Werte dieser beiden Konstanten über diesen Weg genauer bestimmt werden können, so scheint mir der Zusammenhang der Frequenz bzw. der Wellenlänge beim Minimumpotential in Luft mit diesen Konstanten doch immerhin nicht uninteressant.

Wenn durch die ohne inneren Zusammenhang angeführten Beispiele die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung der Elektrodenfunktion bei Gasentladungen hingelenkt worden ist, so ist der Zweck dieser Mitteilung erreicht.

Basel, den 9. Dezember 1928.

Berichtigung

zu der Arbeit: Untersuchungen über die Lichtquantentheorie. Von T. Takeuchi*.

S. 699, Zeile 13 lies $\varrho_0 v^1$ statt ϱv^1 und $\approx c^2\varrho$ statt $= c^2\varrho$.
S. 699, „ 14 lies $c^2\varrho \approx$ statt $c^2\varrho =$.

---

* ZS. f. Phys. **50**, 697, 1928.

Die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der relativistischen Dynamik von Dirac.

Von **O. Klein** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 24. Dezember 1928.)

Es wird die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der neuen Diracschen Dynamik untersucht. Bei sehr großen Werten des Potentialsprungs dringen der Theorie zufolge Elektronen gegen die auf sie wirkende elektrische Kraft durch die Sprungfläche und kommen auf der anderen Seite mit einer negativen kinetischen Energie an. Dies dürfte als ein besonders schroffes Beispiel der von Dirac hervorgehobenen Schwierigkeit der relativistischen Dynamik zu betrachten sein.

Einleitung. Wie Dirac* hervorgehoben hat, besteht eine ernste Schwierigkeit für die relativistische Quantentheorie in dem Umstand, daß ein Elektron in einem Kraftfeld nach der Theorie negative Energiewerte annehmen kann, die mit den physikalisch sinnvollen positiven Energiewerten im allgemeinen durch Übergangsmöglichkeiten verbunden sind. Auch in seiner neuen, in anderer Hinsicht so erfolgreichen Behandlung der relativistischen Quantendynamik ist es ihm nicht gelungen, diese Schwierigkeit zu überwinden. In den folgenden Zeilen soll auf ein elementares Beispiel hingewiesen werden, wo diese Schwierigkeit besonders schroff zum Vorschein kommt. Es handelt sich hierbei um die Reflexion und Brechung von Elektronenwellen an einer Grenzfläche, wo das elektrostatische Potential einen Sprung hat.

§ 1. Es sei E die Totalenergie eines in einem kräftefreien Raumteil bewegten Elektrons, während p_1, p_2, p_3 die Komponenten seiner Bewegungsgröße nach den Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems angeben mögen, wo das Elektron die Koordinaten x_1, x_2, x_3 hat. Wir wollen annehmen, daß das elektrostatische Potential in dem Raumteil von Null verschieden ist, und zwar soll das Elektron die konstante potentielle Energie P besitzen. Diese Festsetzung hat natürlich nur dann eine Bedeutung, wenn wir diesen Raumteil mit einem anderen Raumteil vergleichen, wo das Potential einen anderen Wert hat. Es gilt nun nach der gewöhnlichen Relativitätsmechanik die folgende Beziehung zwischen der Energie $E - P$, die wir die kinetische Energie des Elektrons nennen wollen (obgleich sie bei einem ruhenden Elektron nicht Null, sondern $m_0 c^2$ ist), und der Bewegungsgröße

$$\left(\frac{E-P}{c}\right)^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + m_0^2 c^2. \qquad (1)$$

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **117**, 612, 1928.

wo m_0 die Ruhemasse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Die fragliche Schwierigkeit hängt damit zusammen, daß die kinetische Energie sowohl positive wie negative Werte annehmen kann, wodurch neben den physikalisch sinnvollen Lösungen noch weitere Lösungen mit negativer kinetischer Energie vorhanden sind, denen ein physikalischer Sinn nicht zugesprochen werden kann. In der gewöhnlichen Relativitätsmechanik liegt hierin deshalb keine Schwierigkeit, weil das Quadrat der Bewegungsgröße nie negativ werden kann, so daß nach (1) die kinetische Energie nie Null wird; denn da in dieser Theorie nur kontinuierliche Übergänge vorkommen, bedeutet dies, daß die negativen Energiewerte nie erreicht werden können. In der Quantentheorie sind aber die fraglichen Lösungen im allgemeinen nicht voneinander trennbar, weil einerseits diskontinuierliche Strahlungsübergänge möglich sind und andererseits die Elektronenwellen hier durch Gebiete dringen können, wo das Elektron, klassisch gesprochen, eine imaginäre Bewegungsgröße hätte.

§ 2. Für ein Elektron in einem elektrostatischen Kraftfeld, wo das Potential V ist, können wir nach Dirac das quantendynamische Problem auf folgende Wellengleichung zurückführen:

$$\left\{\frac{E+eV}{c}+\beta mc\right\}\psi - ih\sum_1^3 \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} = 0 \tag{2}$$

mit der adjungierten Gleichung

$$\varphi\left\{\frac{E+eV}{c}+\beta mc\right\} + ih\sum_1^3 \frac{\partial \varphi}{\partial x_k}\alpha_k = 0, \tag{2a}$$

wo E wieder die Totalenergie des Elektrons bedeutet, die wir als gegeben betrachten können, während $-e$ seine Ladung bezeichnet und h die mit 2π dividierte Plancksche Konstante bedeutet. Die Größen α_1, α_2, α_3 und β sind Matrizen mit vier Reihen und Kolonnen, die den Relationen genügen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i = 0, \quad i \neq k, \quad \alpha_i\beta + \beta\alpha_i = 0, \\ \alpha_1^2 = \alpha_2^2 = \alpha_3^2 = \beta^2 = 1. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Dementsprechend bestehen die Funktionen φ und ψ aus je vier Komponenten φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 bzw. ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4. Bezeichnet γ eine Matrix mit vier Reihen und Kolonnen, so soll hierbei $\gamma\psi$ als eine Abkürzung für die vier Größen $\sum_{k=1}^{4}\gamma_{ik}\psi_k$ $(i = 1, 2, 3, 4)$ gelten, wo γ_{ik} die

Matrixelemente von γ bezeichnen. Ebenso soll $\varphi\gamma$ aufgefaßt werden als $\sum_{k=1}^{4} \varphi_k \gamma_{ki}$ $(i = 1, 2, 3, 4)$. Man sieht, daß es danach erlaubt ist, die Gleichung (2) von links und die Gleichung (2a) von rechts mit irgend einer Matrix zu multiplizieren, ohne ihre Gültigkeit zu beeinträchtigen. Dies bedeutet eben nur eine lineare Transformation des Gleichungssystems.

Wir wollen nun annehmen, daß links von der Ebene $x_1 = 0$ das Potential V gleich 0 ist, während rechts von dieser Ebene $eV = -P$ gilt, wo P eine positive Größe bedeutet. Man wird also erwarten, daß bei dem Durchgang durch diese Ebene die Elektronen einen Teil P ihrer kinetischen Energie verlieren. Um die Reflexion und Brechung von Elektronenwellen an dieser Diskontinuitätsfläche untersuchen zu können, ist es notwendig, die Grenzbedingungen bei Unstetigkeitsflächen für die Diracschen Wellengleichungen aufzufinden. Man kann, wie üblich*, diese durch Betrachtung der Diskontinuitätsfläche als Grenzfall eines Gebiets endlicher Dichte, in dem sich die diskontinuierliche Größe, in diesem Falle das Potential, rasch ändert, ableiten. Da sich die Gleichungen (2) hinsichtlich der Differentialquotienten der Komponenten von ψ senkrecht auf der Diskontinuitätsfläche, in diesem Falle $\frac{\partial \psi_1}{\partial x_1}$, $\frac{\partial \psi_2}{\partial x_1}$, $\frac{\partial \psi_3}{\partial x_1}$, $\frac{\partial \psi_4}{\partial x_1}$, auflösen lassen, so folgt unmittelbar, falls das Potential in dem Übergangsgebiet nur endlich bleibt, daß die vier Größen ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4 und natürlich ebenso φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 beim Durchqueren der Diskontinuitätsfläche kontinuierlich bleiben**.

§ 3. Ohne wesentliche Einschränkung können wir nun eine rein harmonische einfallende Welle betrachten, die senkrecht auf die Ebene $x_1 = 0$ auftrifft. Wir setzen demnach für die einfallende Welle, indem wir für x_1 einfach x schreiben:

$$\psi_e = v_e e^{\frac{i}{h}(px - Et)}. \tag{4}$$

* Vgl. H. Faxén und J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 311, 1927, wo eine ähnliche Betrachtung für die Schrödingersche Wellengleichung durchgeführt wurde.

** Durch die Lösbarkeit der Gleichung (2) hinsichtlich des Differentialquotienten der vier Komponenten von ψ nach einer beliebigen räumlichen Richtung folgt auch, daß für eine stetige Lösung alle vier Komponenten nicht an einer Fläche gleich Null sein können, ohne überhaupt zu verschwinden. Die bei der Schrödingerschen Gleichung benutzte Grenzbedingung $\psi = 0$ an einer Wand wird also bei der Diracschen Theorie sinnlos und muß durch Bedingungen ersetzt werden, die in einer näheren Festlegung der physikalischen Beschaffenheit der Wand zu suchen sind.

wo t die Zeit und p den Impuls des Elektrons bezeichnet. Durch Einsetzen von diesem Ausdruck in (2) bekommen wir ein System von linearen algebraischen Gleichungen für die vier Komponenten der Amplitude v_e, das folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\{E/c + \alpha p + \beta m_0 c\} v_e = 0, \tag{5}$$

wo wir α für α_1 gesetzt haben. Wenn v_e nicht identisch verschwinden soll, folgt hieraus die Beziehung

$$E^2/c^2 = p^2 + m_0^2 c^2, \tag{6}$$

welche ein Spezialfall von (1) ist. Für E wollen wir hierbei den positiven Wert wählen. Es sind nun zwei der Komponenten von v_e frei wählbar, was eben den beiden Einstellungsmöglichkeiten des Elektrons in einem Magnetfeld entspricht*.

Aus (6) folgt, daß der Impuls der reflektierten Welle $-p$ sein muß, während für die gebrochene Welle ein Impulswert $\bar{p}$ folgt, der durch die Beziehung

$$\left(\frac{E-P}{c}\right)^2 = \bar{p}^2 + m_0^2 c^2 \tag{7}$$

gegeben ist. Vorerst wollen wir P als so klein annehmen, daß aus (7) ein positiver Wert für $\bar{p}^2$ folgt. Wir können dann setzen:

$$\psi_r = v_r e^{\frac{i}{h}(-px - Et)}, \qquad \psi_g = v_g e^{\frac{i}{h}(\bar{p}x - Et)}, \tag{8}$$

wo ψ_r und ψ_g zu der reflektierten bzw. gebrochenen Welle gehören. Aus (2) folgt:

$$\left\{\frac{E}{c} - \alpha p + \beta m_0 c\right\} v_r = 0, \qquad \left\{\frac{E-P}{c} + \alpha \bar{p} + \beta m_0 c\right\} v_g = 0. \tag{9}$$

Die Grenzbedingung lautet nun einfach:

$$v_e + v_r = v_g. \tag{10}$$

Wenn wir die vier Komponenten der einfallenden Welle als gegeben betrachten, so haben wir acht Unbekannte, nämlich die vier Komponenten von v_r und die vier Komponenten von v_g. Auf Grund von (9) sind aber nur vier von diesen unabhängig, so daß (10) gerade die genügende Anzahl von Gleichungen für die Berechnung derselben liefert. Wir können die Auflösung der Gleichungen hinsichtlich v_r leicht in der folgenden Weise erhalten. Aus (5) und der ersten Gleichung (9) folgt:

$$(E/c + \beta m_0 c)(v_e + v_r) = -\alpha p (v_e - v_r).$$

Aus (9) folgt auf Grund von (10)

$$(E/c + \beta m_0 c)(v_e + v_r) = (P/c - \alpha \bar{p})(v_e + v_r)$$

* Vgl. C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. **118**, 654, 1928.

und also

$$(P/c - \alpha p)(v_e + v_r) = -\alpha p (v_e - v_r)$$

oder

$$\{P/c - \alpha(p + p)\} v_r = -\{P/c + \alpha(p - p)\} v_e.$$

Durch Multiplikation beider Seiten dieser Beziehung mit $\frac{P}{c} + \alpha(p + p)$ folgt unter Berücksichtigung von $\alpha^2 = 1$ mit Hilfe von (6) und (7)

$$v_r = -\frac{2P/c(E/c + \alpha p)}{P^2/c^2 - (p + p)^2} v_e. \tag{11}$$

Um dies Resultat physikalisch verwerten zu können, müssen wir die entsprechende Lösung der adjungierten Wellengleichung (2a) suchen, denn nach Dirac gibt $\varphi\psi dv = \sum_1^4 \varphi_k \psi_k dv$ die Wahrscheinlichkeit, daß wir das Elektron in dem Volumenelement dv antreffen. Hieraus folgt für die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron ein auf der x-Achse senkrechtes Flächenelement df in der Zeit dt durchquert, $-c\varphi\alpha\psi\, df\, dt$, wo $\varphi\alpha\psi$ als Abkürzung für $\sum_{i,k=1}^4 \varphi_i \alpha_{ik} \psi_k$ steht*. Es ist nun, wie Dirac gezeigt hat, möglich, für α und β Hermitesche Matrizen zu wählen. Wenn ψ eine Lösung der Gleichung (2) bedeutet, so wird $\varphi =$ konjugiert komplex von ψ eine Lösung von (2a) sein. Indem wir bei Hermiteschen Matrizen für φ und ψ konjugiert komplexe Größen wählen, bekommen wir offenbar reelle Ausdrücke für $\varphi\psi$ und $\varphi\alpha\psi$. Wir setzen demnach

$$\left.\begin{aligned} \varphi_e &= u_e e^{-\frac{i}{h}(px - Et)}, \quad \varphi_r = u_r e^{-\frac{i}{h}(-px - Et)}, \\ \varphi_g &= u_g e^{-\frac{i}{h}(\bar{p}x - Et)}, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

wo u_e, u_r und u_g, falls α und β hermitesch sind, zu den Größen v_e, v_r und v_g konjugiert komplex sind. Aus (2a) und (12) ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} u_e\{E/c + \beta m_0 c - \alpha p\} = 0, \quad u_r\{E/c + \beta m_0 c + \alpha p\} = 0, \\ u_g\left\{\frac{E - P}{c} + \beta m_0 c + \alpha \bar{p}\right\} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Wir leiten nun aus (5) und (13) eine nützliche Identität ab, indem wir (5) von links mit $u_e\alpha$ und die erste Gleichung (13) von rechts mit αv_e multiplizieren. Da α und β antikommutieren und $\alpha^2 = 1$, bekommen wir durch Addition

$$E/c\, u_e \alpha v_e + p u_e v_e = 0$$

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **118**, 351, 1928.

oder

$$-c\,u_e\alpha\,v_e = \frac{pc^2}{E}\,u_e v_e. \tag{14}$$

In der Partikelauffassung bedeutet $\frac{pc^2}{E}$ die Geschwindigkeit des Elektrons (Gruppengeschwindigkeit), so daß diese Gleichung einen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Dichte gibt, wie er der gewöhnlichen Hydrodynamik entspricht. Ähnliches gilt natürlich für die reflektierte und die gebrochene Welle (bei der letzteren ist E durch die kinetische Energie $E - P$ zu ersetzen). Zur Berechnung des Bruchteils der Elektronen, der reflektiert bzw. gebrochen wird, genügt es also, die Größen $u_r v_r$ und $u_g v_g$ durch die Komponenten der einfallenden Welle auszudrücken.

Durch eine ähnliche Rechnung wie die, welche zu dem Ausdruck (11) führte, finden wir nun

$$u_r = -u_e\,\frac{2P/c\,(E/c + \alpha p)}{P^2/c^2 - (p + \bar{p})^2}. \tag{15}$$

Aus (10) und (15) folgt dann

$$u_r v_r \left(\frac{2P/c}{P^2/c^2 - (p + \bar{p})^2}\right)^2 u_e\,(E/c + \alpha p)^2\,v_e$$

$$= \left(\frac{2P/c}{P^2/c^2 - (p + \bar{p})^2}\right)^2 \left\{(E^2/c^2 + p^2)\,u_r v_e + \frac{2Ep}{c}\,u_r \alpha\, v_e\right\}$$

oder nach (14) und (6)

$$u_r v_r = \left(\frac{2Pm_0}{P^2/c^2 - (p + \bar{p})^2}\right)^2 u_e v_e. \tag{16}$$

Die Größe $\left(\frac{2Pm_0}{P^2/c^2 - (p + \bar{p})^2}\right)^2$ gibt also den Bruchteil der Elektronen an, der reflektiert wird. Wie man mit Hilfe von (6) und (7) leicht nachweist, wächst dieser Reflexionskoeffizient mit zunehmendem P von Null für $P = 0$ und erreicht bei $P = E - m_0c^2$ den Wert Eins. Eben hier wird nun $\bar{p}^2$ gleich Null, und bei weiterem Anwachsen von P treten wir in das Gebiet der imaginären $\bar{p}$ ein, das wir nun untersuchen wollen.

In der klassischen Theorie bedeutet das Imaginärwerden von $\bar{p}$, daß das Elektron so weit in das Feld eindringt, daß seine Geschwindigkeit Null wird und dann zurückgeworfen wird. In der Wellentheorie werden auch rechts von der Grenzfläche die Wellenfunktionen endliche Werte haben; wie wir aber sehen werden, entsprechen die Verhältnisse zunächst der Totalreflexion in der Optik.

Wenn $\bar{p}$ imaginär ist, können wir setzen:

$$\psi_g = v_g e^{-\mu x - i\frac{E}{\hbar}t}, \quad \varphi_g = u_g e^{-\mu x + i\frac{E}{\hbar}t}, \tag{17}$$

wo μ eine reelle Größe bedeutet, die offenbar positiv sein muß, da sonst die Dichte rechts von der Grenzfläche mit x ins Unendliche wachsen würde. Eben weil in diesem Fall μ reell ist, so muß nach den allgemeinen Vorschriften der Theorie der mit x proportionale Exponent in ψ_g und φ_g dasselbe Vorzeichen haben. Dies bedeutet aber, daß wir bei ψ_g die Größe $\bar{p}$ gleich $ih\mu$ setzen, bei φ_g dagegen gleich $-ih\mu$. Mit dieser Festsetzung bekommen wir aus (11) und (15)

$$v_r = -\frac{2P/c\,(E/c+\alpha p)v_e}{P^2/c^2-(p+ih\mu)^2}, \quad u_r = -u_e\frac{2P/c\,(E/c+\alpha p)}{P^2/c^2-(p-ih\mu)^2} \tag{18}$$

und also

$$u_r v_r = \frac{(2P/c)^2\,(E^2/c^2-p^2)}{[(P/c+p)^2+\mu^2h^2]\,[(P/c-p)^2+\mu^2h^2]}\,u_e v_e.$$

Wir können diesen Ausdruck mit Hilfe von (6) und (7) vereinfachen. Zunächst folgt

$$\bar{p}^2 = p^2 - \frac{P(2E-P)}{c^2} \tag{19}$$

und also mit $\bar{p}^2 = -\mu^2h^2$

$$(P/c \pm p)^2 + \mu^2h^2 = 2P/c\,(E/c \pm p).$$

Es folgt deshalb einfach

$$u_r v_r = u_e v_e. \tag{20}$$

Der reflektierte Strom ist also gleich dem einfallenden Strom, während hinter der Grenzfläche eine exponentiell abfallende Wellenlösung besteht. Die Bedingung für diesen Fall ist nach (19) $p^2 < \frac{P(2E-P)}{c^2}$, eine Bedingung, die bei wachsendem P dann zuerst erfüllt wird, wenn P den Wert $E - c\sqrt{E^2/c^2-p^2} = E - m_0c^2$ überschreitet. Wenn P noch weiter zunimmt, so wird die Größe μ zuerst anwachsen; wegen des in P quadratischen Gliedes in (19) erreicht sie aber ein Maximum, das bei $P = E$ eintritt. Von da an wird μ kleiner und ist bei $P = E + c\sqrt{E^2/c^2-p^2} = E + m_0c^2$ wieder Null. Für noch größere P nimmt $\bar{p}$ wieder reelle Werte an, so daß die Formeln (11), (15) und (16) wieder die Lösung des Problems darstellen. In diesem Gebiet ist indessen die kinetische Energie $E - P$ negativ, so daß wir tatsächlich in das mechanisch verbotene Gebiet gelangt sind. Dies hat zur Folge, daß die Gruppengeschwindigkeit, die durch $\frac{c^2}{E-P}\bar{p}$ gegeben ist, dem Impuls entgegengerichtet ist, und wir

müssen für $\bar{p}$ einen negativen Wert nehmen*. Dies sieht man leicht, wenn man als Anfangszustand eine Wellengruppe annimmt, die sich von der linken Seite her gegen die Grenzfläche bewegt.

Wir sind also zu dem eigentümlichen Resultat gelangt, daß für P-Werte, die größer als $E + m_0 c^2$ sind, ein Bruchteil der Elektronen die Potentialschwelle durchschreitet, indem ihre kinetische Energie von dem ursprünglichen positiven sich in einen negativen Wert verwandelt. Es ist von Interesse, die Gruppengeschwindigkeit dieser durchgehenden Elektronen zu berechnen. Für diese folgt aus (7)

$$\frac{c^2}{P - E} |\bar{p}| = c \sqrt{1 - \left(\frac{m_0 c^2}{P - E}\right)^2}. \tag{21}$$

Für $P = E + m_0 c^2$ ist diese Geschwindigkeit, wie zu erwarten, gerade gleich Null. Sie wächst dann mit wachsendem P, um für $P = \infty$ die Lichtgeschwindigkeit zu erreichen.

Der Reflexionskoeffizient, der für $P = E + m_0 c^2$ gleich Eins ist, nimmt für wachsendes P, wie man aus dem Ausdruck (16) ersieht, allmählich ab bis zu dem Wert $\frac{E/c - p}{E/c + p}$ für $P = \infty$. Der entsprechende Grenzwert des Bruchteils der Elektronen, der durch die Grenzfläche dringt, ist also $\frac{2p}{E/c + p}$, d. h. von derselben Größenordnung wie das Verhältnis der Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen zu der Lichtgeschwindigkeit, und kann für große p-Werte beträchtliche Werte annehmen. Für $p = m_0 c$, einer Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen von etwa 70 % der Lichtgeschwindigkeit entsprechend, bekommen wir z. B. den Wert $2(\sqrt{2} - 1)$, d. h. etwa 83 %. Es ist natürlich nicht wesentlich, daß wir hier $P = \infty$ angenommen haben; offenbar würde man Zahlen von derselben Größenordnung bekommen, sobald P mehrere Male größer ist als die Ruheenergie $m_0 c^2$ des Elektrons. Auf die Frage nach der Möglichkeit, solche Potentialsprünge experimentell zu realisieren, wollen wir hier nicht eingehen. Es soll nur hervorgehoben werden, daß die fragliche Schwierigkeit nicht an die Annahme einer Unstetigkeit gebunden ist, die nur zur mathematischen Vereinfachung gewählt wurde. Auch wenn die Sprungfläche durch ein kleines Gebiet ersetzt wird, wo das Potential rasch aber stetig anwächst, werden nach der Theorie, wie

* Ich hatte ursprünglich diesen Umstand nicht beachtet, sondern er ergab sich in einem Gespräch mit Herrn W. Pauli, dem ich hier herzlichst danken möchte.

aus der ganzen Rechnungsweise hervorgeht, Elektronen in das verbotene Gebiet, wo sie negative kinetische Energie besitzen, eindringen, was eng damit zusammenhängt, daß in dem oben diskutierten Fall der Totalreflexion die Wellenlösung hinter der Grenzfläche nicht verschwindet, obgleich das Elektron hier nach der klassischen Mechanik eine imaginäre Bewegungsgröße besitzen würde. Es sei auch erwähnt, daß dem Ausdruck (16) zufolge der Reflexionskoeffizient von Elektronen, die mit der Bewegungsgröße $\bar{p}$ von einem Raumteil, wo die potentielle Energie P ist, gegen die Grenzfläche nach dem freien Raum fallen, denselben Wert hat wie der Reflexionskoeffizient für den umgekehrten Prozeß.

Als Resultat unserer Ausführungen können wir also feststellen, daß die von Dirac betonte Schwierigkeit der relativistischen Quantenmechanik unter Umständen schon bei rein mechanischen Problemen, wo von keinen Strahlungsvorgängen die Rede ist, auftreten kann.

Am Ende dieser Note möchte ich Herrn Professor N. Bohr meinen herzlichsten Dank sagen für viele Gespräche, die wesentlich zur Klärung obenstehender Überlegungen beigetragen haben.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Dez. 1928.

Wellenmechanische Begründung der Nernstschen Hypothese von der Wiederentstehung radioaktiver Elemente.

Von **J. Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 28. Januar 1929.)

Die von Nernst aufgestellte Hypothese von der Möglichkeit spontaner Wiederentstehung radioaktiver Kerne, welche für die kosmische Physik so bedeutungsvoll ist, kann im Rahmen der wellenmechanischen Beschreibung der radioaktiven Erscheinungen sehr einfach und klar begründet werden*.

Kürzlich habe ich eine Auffassung und Behandlung der Gamowschen Idee vorgeschlagen**, und es stellte sich dabei heraus, daß für das α-Teilchen in dem radioaktiven Kern eine endliche Anzahl diskreter Zustände möglich ist. Die Lösung der Wellengleichung hat die Form

$$\psi = e^{-\frac{\lambda}{2}t} f(t, x, y, z),$$

wo f eine in der Zeit periodische Funktion ist, die eine weglaufende Welle darstellt; die Zerfallskonstante λ bestimmt die zeitliche Abklingung der Wellenamplitude. — Nehmen wir aber einlaufende Kugelwelle als Randbedingung an, so ändert sich der reelle Teil des Eigenwertes (die Energie) gar nicht, das Vorzeichen von λ wird aber negativ***; in diesem Falle nimmt also die Wellenamplitude mit der Zeit exponentiell zu. Mit anderen Worten: der Kern kann ein α-Teilchen aufnehmen, wenn dieses mit einer dem reellen Teil des Eigenwertes entsprechenden Geschwindigkeit in die Nähe des Kernes kommt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß beim Zusammenstoß des Teilchens mit dem Kern die Bildung eines radioaktiven Kernes zustande kommt, ist eben durch die Zerfallskonstante des entstehenden radioaktiven Kernes gegeben.

---

* Vgl. M. v. Laue, ZS. f. Phys. **52**, 726, 1929. Insbesondere S. 733.

** J. Kudar, Zur Quantenmechanik der Radioaktivität, ZS. f. Phys. **53**, 95, 134, 1929.

*** Dies ist unmittelbar einleuchtend, wenn man die Auswertung der imaginären Komponente des Eigenwertes in meinem erwähnten Aufsatz betrachtet.

Nach der wellenmechanischen Beschreibung des radioaktiven Zerfalls liegt die Annahme nahe, daß die Emission eines α-Teilchens mit der γ-Strahlung unmittelbar nichts zu tun hat. Im Rahmen dieser Beschreibung ist es nämlich kaum denkbar, daß das wegfliegende Teilchen beim Verlassen des Kernes zu einem Energieumsatz Anlaß hätte. Es hat sich aber in der wellenmechanischen Behandlung herausgestellt, daß im allgemeinen mehrere diskrete Zustände existieren. Jedenfalls liegt die Möglichkeit vor, daß die γ-Strahlung durch Quantensprünge im Kern zwischen diesen diskreten Zuständen (wobei die Energie des Teilchens positiv ist) zustande kommt.

Berlin, den 24. Januar 1929.

Zur quantenmechanischen Dispersionsformel des atomaren Wasserstoffs im Grundzustand.

Von **F. Reiche** in Breslau.

(Eingegangen am 22. Dezember 1928.)

Eine von Podolsky angegebene quantenmechanische Dispersionsformel für den Grundzustand des atomaren Wasserstoffs wird in ihren Beziehungen zur Ladenburg-Kramersschen Dispersionsformel diskutiert. Die Identität beider Formeln wird bewiesen. Eine strenge Verifikation des Thomas-Kuhnschen F-Summensatzes für den vorliegenden Fall wird durchgeführt. Die Absorption im Kontinuum und der Brechungsquotient für sehr hohe Frequenzen werden aus Podolskys Formel abgeleitet.

Vor kurzem hat B. Podolsky* eine quantenmechanische Formel für die Dispersion des atomaren Wasserstoffs im Grundzustand abgeleitet, die sich, ihrer äußeren Gestalt nach, von der Ladenburg-Kramersschen Dispersionsformel** wesentlich unterscheidet. Während diese, wie bekannt, aus zwei Teilen besteht, einer Summe, die die Beiträge der Lymanlinien enthält, und einem Integral, das von dem an die Seriengrenze sich anschließenden kontinuierlichen Spektrum herrührt, stellt sich Podolskys Formel allein als eine Summe dar, die natürlich nicht mit der Summe der Ladenburg-Kramersschen Formel identisch ist, sondern den Beitrag der Lymanlinien und des kontinuierlichen Spektrums umfaßt.

Der Grund, weshalb Podolsky allein eine Summe erhält, ist darin zu sehen, daß bei der Behandlung der inhomogenen Schrödingergleichung (für die Störung der Eigenfunktion durch die Lichtwelle) die Inhomogenität — d. h. die rechte Seite der Schrödingergleichung — nicht nach den Wasserstoffeigenfunktionen entwickelt wird, sondern nach einem verwandten diskreten vollständigen Orthogonalsystem.

In den folgenden Zeilen soll die interessante Podolskysche Formel in ihrer Beziehung zur Ladenburg-Kramersschen Formel diskutiert werden. Insbesondere wird die Identität beider Formeln bewiesen.

§ 1. Die Podolskysche und die Ladenburg-Kramerssche Dispersionsformel für den Grundzustand des wasserstoff-

---

* Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 253—258, 1928, Nr. 3.

** H. A. Kramers, Nature **113**, 673; **114**, 310, 1924; H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925; M. Born, P. Jordan und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **35**, 565, 1925; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 119, 127, 1926; R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; **48**, 15, 1928.

ähnlichen Atoms. Die Formel von Podolsky für den Brechungsquotienten n lautet*:

$$(n^2-1)_P = \frac{16\,N\,h^6}{3\,\pi^5\,\varepsilon^6\,\mu^3\,\varkappa^4\,\beta^6}\left\{(1-\beta)^2\cdot\sum_{s=2}^{\infty}\frac{s\,(s^2-1)\,(2-s\,q_1)}{s\,q_1-1}\cdot\left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^{2s}\right.$$
$$\left. +\,(1+\beta)^2\cdot\sum_{s=2}^{\infty}\frac{s\,(s^2-1)\,(2-s\,q_2)}{s\,q_2-1}\cdot\left(\frac{1-q_2}{1+q_2}\right)^{2s}\right\}. \qquad (1)$$

Dabei bedeuten: N die Zahl der Atome im Grundzustand pro Volumeneinheit; ε und μ Ladung und Masse des Elektrons; $\varkappa$ die Kernladungszahl; h die Plancksche Konstante; ferner ist:

$$q_1 = \sqrt{1-\beta}, \qquad q_2 = \sqrt{1+\beta}, \qquad (1\,a)$$

$$\beta = \frac{\nu}{\nu_1}, \qquad \text{wobei} \quad \nu_1 = \frac{2\,\pi^2\,\varkappa^2\,\mu\,\varepsilon^4}{h^3} \qquad (1\,b)$$

die Grenzfrequenz der Absorptionsserie (für $\varkappa = 1$ der Lymanserie) und ν die Frequenz der äußeren Lichtwelle darstellt. „Spin" und Relativität sind nicht berücksichtigt; ebenso ist die „Dämpfung", d. h. die Absorption an den Serienlinien, vernachlässigt. Wir beschränken uns in den § 1 bis 4 auf Frequenzen $\nu < \nu_1$ (q_1 reell!). Betreffs des Falles $\nu > \nu_1$ und der Absorption im kontinuierlichen Spektrum siehe § 5.

Wir stellen der Podolskyschen Formel die Ladenburg-Kramerssche Dispersionsformel für den Grundzustand eines wasserstoffähnlichen Atoms gegenüber**:

$$(n^2-1)_L = \frac{N\,\varepsilon^2}{\pi\,\mu}\left\{\sum_{s=2}^{\infty}\frac{F_{s1}}{\nu_{s1}^2-\nu^2}+\int_{x=\nu_1}^{\infty}\frac{\frac{dF}{dx}\cdot dx}{x^2-\nu^2}\right\}. \qquad (2)$$

Die ν_{s1} sind die Frequenzen der Linien der Absorptionsserie:

$$\nu_{s1} = \frac{2\,\pi^2\,\mu\,\varkappa^2\,\varepsilon^4}{h^3}\left(1-\frac{1}{s^2}\right) = \nu_1\cdot\frac{s^2-1}{s^2}. \qquad (2\,a)$$

Die Größen F_{s1} in der Summe sind die „Dispersionsstärken" (Zahl der Dispersionselektronen pro Atom) der Linien der Absorptionsserie. Sie hängen mit den Übergangswahrscheinlichkeiten A_{s1} dieser Linien und den statistischen Gewichten g_s (bzw. g_1) der Anfangs- (bzw. des End-) Niveaus durch die Ladenburgsche Formel*** zusammen:

$$F_{s1} = \frac{g_s}{g_1}\cdot A_{s1}\cdot\frac{\mu\,c^3}{8\,\pi^2\,\varepsilon^2\,\nu_{s1}^2} \qquad (2\,b)$$

($c = 3\,.\,10^{10}$ [cm/sec] ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum).

* B. Podolsky, l. c. Formel (22).
** Vergleiche die in der Einleitung zitierten Arbeiten.
*** R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 4, 451, 1921.

Analog ist die Größe $dF = \frac{dF}{dx} \cdot dx$ die Dispersionsstärke des Frequenzbereiches dx im kontinuierlichen Spektrum.

Nach Sugiura* ist

$$F_{s1} = \frac{2^8}{3} \cdot s^5 \cdot \frac{(s-1)^{2s-4}}{(s+1)^{2s+4}} \tag{3}$$

und ferner, wenn man

$$\left.\begin{aligned} x &= \nu_1 (1+E), \\ \frac{dF}{dx}\,dx &= \frac{dF}{dE} \cdot dE \end{aligned}\right| \tag{3a}$$

also

setzt, wo E von 0 bis ∞ läuft:

$$\frac{dF}{dE} = \frac{2^7}{3} \cdot \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{E}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{E}}}{(1+E)^4 \cdot \left(1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)} \cdot \tag{3b}$$

Mit Benutzung von (1b) läßt sich daher die Ladenburg-Kramerssche Formel folgendermaßen schreiben:

$$\left.\begin{aligned} (n^2-1)_L &= \frac{N\varepsilon^2}{\pi \mu \nu_1^2} \{L + K\}, \\ L &= \frac{2^8}{3} \cdot \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s^9 \cdot \frac{(s-1)^{2s-4}}{(s+1)^{2s+4}}}{(s^2-1)^2 - \beta^2 s^4}, \\ K &= \frac{2^7}{3} \cdot \int_{E=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{E}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{E}} \cdot dE}{(1+E)^4 [(1+E)^2 - \beta^2] \left(1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)} \cdot \end{aligned}\right| \tag{4}$$

wo

wo

§ 2. **Die Podolskysche Formel in der Nachbarschaft der Linien.** Wir untersuchen die Podolskysche Formel (1) in der unmittelbaren Nachbarschaft der Absorptionslinie ν_{s1}. Wir setzen also:

$$\nu = \nu_{s1} + \delta,$$

wo

$$|\delta| \ll \nu_{s1},$$

aber $\delta \neq 0$, damit die Summen endlich bleiben. Wir schreiben dafür symbolisch:

$$\nu \sim \nu_{s1}, \tag{5}$$

* M. Y. Sugiura, Journ. de phys. et le Radium (6) 8, 113—124, März 1927.

also

$$\left.\begin{aligned} \beta &\sim 1-\frac{1}{\bar{s}^2}, \\ q_1 &\sim \frac{1}{\bar{s}}, \qquad s\,q_1 \sim 1. \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

Das Glied $s = \bar{s}$ in der ersten Summe der Podolskyschen Formel liefert daher den ausschlaggebenden Beitrag zum Brechungsquotienten, und es folgt:

$$(n^2-1)_P \sim \frac{16\,N h^6}{3\,\pi^5 \mu^3 \varkappa^4 \varepsilon^6 \left(1-\frac{1}{\bar{s}^2}\right)^6} \cdot \frac{1}{\bar{s}^4} \cdot \frac{\bar{s}(\bar{s}^2-1)\,1\,.\,2}{\bar{s}^2 q_1^2 - 1} \cdot \left(\frac{1-\frac{1}{\bar{s}}}{1+\frac{1}{\bar{s}}}\right)^{2\bar{s}}, \tag{6}$$

wobei

$$\bar{s}\,q_1 - 1 = \frac{\bar{s}^2 q_1^2 - 1}{\bar{s}\,q_1 + 1} \sim \frac{\bar{s}^2 q_1^2 - 1}{2}$$

und

$$2 - \bar{s}\,q_1 \sim 1$$

gesetzt ist. Nun ist

$$\bar{s}^2 q_1^2 - 1 = (\bar{s}^2 - 1) - \bar{s}^2 \beta; \qquad \frac{\bar{s}^2 q_1^2 - 1}{\bar{s}^2} = \frac{\bar{s}^2 - 1}{\bar{s}^2} - \beta. \tag{7}$$

Andererseits ist

$$\begin{aligned} v_{\bar{s}1}^2 - v^2 \sim 2\,v_{\bar{s}1}\cdot(v_{\bar{s}1} - v) &= 2\,v_1 \frac{\bar{s}^2-1}{\bar{s}^2} \cdot \left(v_1 \frac{\bar{s}^2-1}{\bar{s}^2} - \beta v_1\right) \\ &= 2\,v_1^2 \cdot \frac{\bar{s}^2-1}{\bar{s}^2}\left(\frac{\bar{s}^2-1}{\bar{s}^2} - \beta\right). \end{aligned} \tag{7a}$$

also durch Vergleich mit (7):

$$\bar{s}^2 q_1^2 - 1 \sim \frac{\bar{s}^4 (v_{\bar{s}1}^2 - v^2)}{2\,v_1^2 (\bar{s}^2-1)}. \tag{8}$$

Aus (6) und (8) folgt, unter Benutzung der Formel (1b) für v_1:

$$(n^2-1)_P \sim \frac{2^8 N \varepsilon^2}{3\,\pi\mu} \cdot \bar{s}^5 \cdot \frac{(\bar{s}-1)^{2\bar{s}-4}}{(\bar{s}+1)^{2\bar{s}+4}} \cdot \frac{1}{v_{\bar{s}1}^2 - v^2}. \tag{9}$$

Bringt man dieses Glied auf die Ladenburg-Kramerssche Form

$$n^2 - 1 \sim \frac{N\varepsilon^2}{\pi\mu} \cdot \frac{F_{\bar{s}1}}{v_{\bar{s}1}^2 - v^2}, \tag{9a}$$

so zeigt der Vergleich, daß, in Übereinstimmung mit (3), für $F_{\bar{s}1}$ sich der Wert

$$F_{\bar{s}1} = \frac{2^8}{3} \cdot \bar{s}^5 \cdot \frac{(\bar{s}-1)^{2\bar{s}-4}}{(\bar{s}+1)^{2\bar{s}+4}} \tag{10}$$

ergibt, der natürlich für alle $s \geqq 2$ Gültigkeit besitzt. Die Podolskysche Formel liefert also die richtigen Dispersionsstärken der Absorptionslinien.

§ 3. Der F-Summensatz. Bevor wir die Identität der Podolskyschen mit der Ladenburg-Kramersschen Formel beweisen, soll in diesem Paragraphen für den vorliegenden Fall (des wasserstoffähnlichen Atoms im Grundzustand) die strenge Gültigkeit des Thomas-Kuhnschen F-Summensatzes* nachgewiesen werden. Obwohl die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes, der im wesentlichen mit Heisenbergs Vertauschungsregel identisch ist, aus der Wellenmechanik durch F. London** abgeleitet worden ist, scheint es mir nicht überflüssig zu sein, die Verifikation in speziellen Fällen explizit durchzuführen.

Der F-Summensatz verlangt im vorliegenden Falle das Bestehen der Beziehung

$$\sum_{s=2}^{\infty} F_{s1} + \int_{E=0}^{\infty} \frac{dF}{dE} \cdot dE = 1. \tag{11}$$

Dabei sind F_{s1} und $\frac{dF}{dE}$ durch (3) und (3 b) gegeben. Sugiura*** hat den Satz (11) für die Lymanserie in der Weise verifiziert, daß er die Summe und das Integral einzeln berechnete, letzteres graphisch. So fand er

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{s=2}^{\infty} F_{s1} = 0{,}5641, \qquad \int_{0}^{\infty} \frac{dF}{dE} \cdot dE = 0{,}437, \\ &\text{also} \\ &\sum_{s=2}^{\infty} F_{s1} + \int_{0}^{\infty} \frac{dF}{dE} \cdot dE = 1{,}001. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Analoge Verhältnisse fand Sugiura auch bei der Balmerserie.

Es dürfte jedoch von Interesse sein, daß sich das Integral auch ohne Zuhilfenahme graphischer Methoden explizit berechnen läßt, so daß es dadurch möglich ist, die strenge Gültigkeit des Summensatzes (11) nach-

* W Thomas, Naturwiss. **13**, 627, 1925; F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925; W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925.

** F. London, ZS. f. Phys. **39**, 322, 1926.

*** M.Y. Sugiura, l. c.

zuweisen. Es handelt sich also im folgenden um die Auswertung des Integrals

$$J = \frac{2^7}{3} \cdot \int_{E=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{E}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{E}}}{(1+E)^4 \cdot \left(1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)} \cdot dE. \tag{13}$$

Wir gehen aus von den bekannten Reihen*:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{Cof}(\mu x) &= \frac{2\mu}{\pi} \cdot \mathfrak{Sin}(\mu\pi) \cdot \left\{ \frac{1}{2\mu^2} - \frac{\cos x}{\mu^2+1^2} + \frac{\cos 2x}{\mu^2+2^2} - \frac{\cos 3x}{\mu^2+3^2} + \cdots \right\}, \\ \mathfrak{Sin}(\mu x) &= \frac{2}{\pi} \cdot \mathfrak{Sin}(\mu\pi) \cdot \left\{ \frac{\sin x}{\mu^2+1^2} - \frac{2\sin 2x}{\mu^2+2^2} + \frac{3\sin 3x}{\mu^2+3^2} - \cdots \right\}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

gültig für

$$-\pi < x < +\pi.$$

Setzt man

$$x = y - \pi,$$

so folgt

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathfrak{Cof}[\mu(y-\pi)]}{\mathfrak{Sin}(\mu\pi)} &= \frac{2\mu}{\pi} \left\{ \frac{1}{2\mu^2} + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\cos(sy)}{\mu^2+s^2} \right\}, \\ \frac{\mathfrak{Sin}[\mu(y-\pi)]}{\mathfrak{Sin}(\mu\pi)} &= -\frac{2}{\pi} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{s \cdot \sin(sy)}{\mu^2+s^2}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

gültig für

$$0 < y < 2\pi.$$

Daher

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathfrak{Cof}[\mu(y-\pi)] - \mathfrak{Sin}[\mu(y-\pi)]}{2 \cdot \mathfrak{Sin}(\mu\pi)} &= \frac{e^{-\mu(y-\pi)}}{e^{\mu\pi} - e^{-\mu\pi}} \\ = \frac{e^{-\mu y}}{1 - e^{-2\mu\pi}} &= \frac{1}{2\mu\pi} + \frac{1}{\pi} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\mu \cdot \cos(sy) + s \cdot \sin(sy)}{\mu^2+s^2}, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

gültig für

$$0 < y < 2\pi.$$

Wir setzen in (16)

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{E}}, \qquad y = 4 \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{E}. \tag{17}$$

Dann folgt

$$\left.\begin{aligned} \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{E}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{E}}}{1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}} &= \frac{\sqrt{E}}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\sqrt{E} \cdot \cos(4s \operatorname{arctg} \sqrt{E}) + E \cdot s \cdot \sin(4s \operatorname{arctg} \sqrt{E})}{1 + E \cdot s^2}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

gültig für

$$0 < E < \infty.$$

* Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Methoden d. mathem. Physik I, 1924, S. 57.

Führt man diesen Ausdruck in (13) ein, so ergibt sich*:

$$\left.\begin{aligned} J &= \frac{2^7}{6\pi}\left\{J_1 + 2\sum_{s=1}^{\infty}(J_2 + s\,.\,J_3)\right\}, \\ \text{wo} \\ J_1 &= \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{E}\,dE}{(1+E)^4}, \\ J_2 &= \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{E}\,.\cos(4s\,\mathrm{arctg}\,\sqrt{E})\,.\,dE}{(1+E)^4\,.\,(1+E\,.\,s^2)}, \\ J_3 &= \int_0^{\infty} \frac{E\,.\sin(4s\,\mathrm{arctg}\,\sqrt{E})\,.\,dE}{(1+E)^4\,.\,(1+E\,.\,s^2)}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Berechnung der Integrale J_1, J_2, J_3. Durch die Substitution $\sqrt{E} = z$ folgt

$$J_1 = 2\int_0^{\infty} \frac{z^2\,dz}{(1+z^2)^4} = \frac{\pi}{2^4}. \tag{20}$$

Um J_2 und J_3 zu berechnen, mache man die Substitution:

$$2\,\mathrm{arctg}\,\sqrt{E} = x, \qquad \sqrt{E} = \mathrm{tg}\,\frac{x}{2}, \qquad \frac{dE}{\sqrt{E}(1+E)} = dx.$$

Dann folgt

$$J_2 = \int_0^{\pi} \frac{\cos(2sx)\,.\,\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)\cdot\cos^6\left(\frac{x}{2}\right)}{\cos^2\left(\frac{x}{2}\right) + s^2\,.\,\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)}\,dx$$

oder, wenn man die Beziehungen

$$\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)\cdot\cos^2\left(\frac{x}{2}\right) = \frac{1}{8}\left(1 - \cos(2x)\right),$$

$$\cos^4\left(\frac{x}{2}\right) = \frac{1}{8}\left\{3 + 4\cos x + \cos(2x)\right\},$$

$$\cos^2\left(\frac{x}{2}\right) + s^2\cdot\sin^2\left(\frac{x}{2}\right) = \frac{s^2+1}{2} - \frac{s^2-1}{2}\cdot\cos x$$

* Einen strengen Beweis dafür, daß die Integration von 0 bis ∞ erstreckt und die Reihenfolge von Integration und Summation hier vertauscht werden darf, teilte mir Herr H. Rademacher freundlichst mit, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

verwendet und die im Zähler des Integranden auftretenden Kosinusprodukte zerlegt:

$$J_s = \frac{1}{2^6}\int_0^\pi \frac{dx}{a - b\cos x}\Big\{\frac{5}{2}\cos(2sx) + \cos(2s+1)x + \cos(2s-1)x$$
$$- \cos(2s+2)x - \cos(2s-2)x - \cos(2s+3)x$$
$$- \cos(2s-3)x - \frac{1}{4}\cos(2s+4)x - \frac{1}{4}\cos(2s-4)x\Big\}, \qquad (21)$$

wobei

$$a = \frac{s^2+1}{2}, \qquad b = \frac{s^2-1}{2}. \qquad (21\,a)$$

Nun ist allgemein

$$X_p = \int_0^\pi \frac{\cos(px)\,dx}{a - b\cos x} = \frac{\pi}{\sqrt{a^2-b^2}}\left[\frac{a - \sqrt{a^2-b^2}}{b}\right]^{|p|}, \qquad (22)$$

wobei p eine ganze Zahl und $a > b$ ist. Mit den in (21 a) stehenden Werten von a und b folgt:

$$X_p = \int_0^\pi \frac{\cos(px)\,dx}{\frac{s^2+1}{2} - \frac{s^2-1}{2}\cdot\cos x} = \frac{\pi}{s}\cdot\left(\frac{s-1}{s+1}\right)^{|p|}. \qquad (23)$$

Aus (21), (21 a) und (23) folgt daher:

$$\left.\begin{aligned} J_s = \frac{\pi}{2^6 . s}\Big\{&\frac{5}{2}\tau^{2s} + \tau^{2s+1} + \tau^{|2s-1|} - \tau^{2s+2} - \tau^{|2s-2|} \\ &- \tau^{2s+3} - \tau^{|2s-3|} - \frac{1}{4}\tau^{2s+4} - \frac{1}{4}\tau^{|2s-4|}\Big\}, \end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

wo

$$\tau = \frac{s-1}{s+1}.$$

1. Es sei $s \geqq 2$. Dann kann man in den Exponenten in (24) überall die „Absolut"-Striche weglassen:

$$J_s = \frac{\pi\tau^{2s-4}}{2^8 . s}\{10\tau^4 + 4\tau^5 + 4\tau^3 - 4\tau^6 - 4\tau^2 - 4\tau^7 - 4\tau - \tau^8 - 1\}$$
$$= -\frac{\pi\tau^{2s-4}}{2^8 . s}(1-\tau^2)^2 . (1+\tau)^4$$

oder schließlich

$$J_s = -\pi . s^5 . \frac{(s-1)^{2s-4}}{(s+1)^{2s+4}}, \qquad \text{wenn } s \geqq 2. \qquad (25)$$

2. Es sei $s = 1$. Dann ergibt sich aus (24), da $\tau = 0$, daß nur das Glied $-\tau^{|2s-2|} = -1$ in der $\{\cdots\}$ übrigbleibt. Also

$$J_3 = -\frac{\pi}{2^6}, \qquad \text{wenn } s = 1. \tag{25a}$$

Auf dem gleichen Wege ergibt sich:

$$J_3 = \int_0^\pi \frac{\sin(2sx)\cdot\sin^3\left(\frac{x}{2}\right)\cdot\cos^5\left(\frac{x}{2}\right)dx}{\cos^2\left(\frac{x}{2}\right) + s^2\cdot\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)}$$

$$= \frac{1}{2^7}\cdot\int_0^\pi \frac{dx}{a - b\cos x}\{3\cos(2s-1)x - 3\cos(2s+1)x - \cos(2s-3)x$$
$$+ \cos(2s+3)x + \cos(2s-2)x - \cos(2s+2)x$$
$$+ \tfrac{1}{2}\cos(2s+4)x - \tfrac{1}{2}\cos(2s-4)x\}$$
$$= \frac{\pi}{2^7\cdot s}\{3\tau^{|2s-1|} - 3\tau^{2s+1} - \tau^{|2s-3|} + \tau^{2s+3} + \tau^{|2s-2|}$$
$$- \tau^{2s+2} - \tfrac{1}{2}\tau^{|2s-4|} + \tfrac{1}{2}\tau^{2s+4}\},$$

wo wieder $\tau = \dfrac{s-1}{s+1}$. Daher schließlich:

$$\left.\begin{aligned} s\cdot J_3 &= -\pi s^5\cdot\frac{(s-1)^{2s-4}}{(s+1)^{2s+4}}, \quad \text{wenn } s \geqq 2, \\ s\cdot J_3 &= +\frac{\pi}{2^7}, \quad \text{wenn } s = 1. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Aus (19), (20), (25), (25a) und (26) folgt endlich

$$J = 1 - \frac{2^8}{3}\cdot\sum_{s=2}^{\infty} s^5\cdot\frac{(s-1)^{2s-4}}{(s+1)^{2s+4}}. \tag{27}$$

Da nach (3b) und (13) die Größe J das F-Integral $\int_{E=0}^{\infty}\frac{dF}{dE}\cdot dE$, andererseits das zweite Glied auf der rechten Seite von (27), gemäß (3), die F-Summe darstellt, so ist damit der F-Summensatz in der Form (11) für den vorliegenden Fall streng bewiesen.

§ 4. Die Identität der Ladenburg-Kramersschen und der Podolskyschen Dispersionsformel. Wir gehen von der Formel (4) für die Ladenburg-Kramerssche Dispersionsformel aus und berechnen das Integral K nach einer analogen Methode wie das Integral J in § 3.

Unter Benutzung der Reihenentwicklung (18) läßt sich dann K folgendermaßen schreiben*:

$$\left.\begin{aligned} K &= \frac{2^7}{6\pi}\left\{K_1 + 2\cdot\sum_{s=1}^{\infty}(K_2 + s\,.\,K_3)\right\}, \\ K_1 &= \int_0^{\infty}\frac{\sqrt{E}\,.\,dE}{(1+E)^4\,.\,[(1+E)^2-\beta^2]}, \\ K_2 &= \int_0^{\infty}\frac{\sqrt{E}\,.\cos(4s\,\mathrm{arctg}\,\sqrt{E})\,dE}{(1+E)^4(1+Es^2)[(1+E)^2-\beta^2]}, \\ K_3 &= \int_0^{\infty}\frac{E\,.\sin(4s\,\mathrm{arctg}\,\sqrt{E})\,dE}{(1+E)^4(1+Es^2)[(1+E)^2-\beta^2]}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

wo

I. Berechnung von K_1. Durch die Substitution $\sqrt{E} = z$ wird

$$K_1 = 2\int_0^{\infty}\frac{z^2\,dz}{(1+z^2)^4\,.\,[(1+z^2)^2-\beta^2]}$$

und durch Partialbruchzerlegung

$$\left.\begin{aligned} K_1 &= \frac{1}{\beta^3}\left\{\frac{1}{\beta^3}[A_1 - B_1] - \frac{2}{\beta^3}C_1 - 2D_1\right\}, \\ A_1 &= \int_0^{\infty}\frac{z^2\,dz}{(1-\beta)+z^2}, \quad B_1 = \int_0^{\infty}\frac{z^2\,dz}{(1+\beta)+z^2}, \\ C_1 &= \int_0^{\infty}\frac{z^2\,dz}{(1+z^2)^2}, \qquad D_1 = \int_0^{\infty}\frac{z^2\,dz}{(1+z^2)^4}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

wo

Diese Integrale haben die Werte

$$\left.\begin{aligned} A_1 - B_1 &= \frac{\pi}{2}\left[\sqrt{1+\beta} - \sqrt{1-\beta}\right], \\ C_1 &= \frac{\pi}{4}, \quad D_1 = \frac{\pi}{32}. \end{aligned}\right\} \tag{29a}$$

Also wird

$$K_1 = \frac{\pi}{2\beta^5}\left\{\sqrt{1+\beta} - \sqrt{1-\beta} - \beta - \tfrac{1}{8}\beta^3\right\}. \tag{30}$$

* Vgl. Anmerkung * auf S. 174.

II. Berechnung von K_2. Durch die Substitution

$$2\,\mathrm{arctg}\sqrt{E} = x, \quad \sqrt{E} = \mathrm{tg}\,\frac{x}{2}, \quad \frac{dE}{\sqrt{E}(1+E)} = dx$$

folgt zunächst:

$$K_2 = \int_0^{\pi} \frac{\cos(2sx)\cdot\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)\cdot\cos^{10}\left(\frac{x}{2}\right)}{\left[\cos^2\left(\frac{x}{2}\right)+s^2\cdot\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)\right]\cdot\left[1-\beta^2\cos^4\left(\frac{x}{2}\right)\right]}\cdot dx.$$

Durch Partialbruchzerlegung ergibt sich weiter:

$$\left.\begin{aligned} K_2 &= P(\beta)+P(-\beta), \\ \text{wo} \quad P(\beta) &= \frac{1}{2\beta\,[1-s^2(1-\beta)]}\,\{M-s^2\cdot N\} \\ \text{und} \quad M &= \int_0^{\pi} \frac{\cos(2sx)\cdot\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)\cdot\cos^6\left(\frac{x}{2}\right)}{1-\beta\cdot\cos^2\left(\frac{x}{2}\right)}\cdot dx, \\ N &= \int_0^{\pi} \frac{\cos(2sx)\cdot\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)\cdot\cos^6\left(\frac{x}{2}\right)}{\cos^2\left(\frac{x}{2}\right)+s^2\cdot\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)}\cdot dx, \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

und wo $P(-\beta)$ aus $P(\beta)$ dadurch hervorgeht, daß β durch $(-\beta)$ ersetzt wird.

Das Integral N ist mit dem im vorigen Paragraphen berechneten Integral J_2 identisch. Sein Wert ist aus (25), (25a) zu entnehmen.

Das Integral M läßt sich, analog den Rechnungen des vorigen Paragraphen, auf die Form bringen [vgl. (21)]:

$$\left.\begin{aligned} M = \frac{1}{2^6}\cdot\int_0^{\pi} \frac{dx}{a'-b'\cos x}\,\{&\tfrac{5}{2}\cos(2sx)+\cos(2s+1)x+\cos(2s-1)x \\ &-\cos(2s+2)x-\cos(2s-2)x-\cos(2s+3)x \\ &-\cos(2s-3)x-\tfrac{1}{4}\cos(2s+4)x-\tfrac{1}{4}\cos(2s-4)x\}, \\ \text{wobei} \quad a' = 1-\tfrac{1}{2}\beta, \quad b' &= \tfrac{1}{2}\beta. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Aus (22) folgt mit diesen Werten von a' und b':

$$\int_0^\pi \frac{dx\cos(px)}{a'-b'\cos x} = \frac{\pi}{\sqrt{1-\beta}}\left(\frac{1-\sqrt{1-\beta}}{\sqrt{\beta}}\right)^{2|p|} \tag{33}$$

und daher

$$\left.\begin{aligned} M = \frac{\pi}{2^6\cdot\sqrt{1-\beta}}\{&\tfrac{5}{8}\omega^{2s}+\omega^{2s+1}+\omega^{|2s-1|}-\omega^{2s+2}-\omega^{|2s-2|}\\ &-\omega^{2s+3}-\omega^{|2s-3|}-\tfrac{1}{4}\omega^{2s+4}-\tfrac{1}{4}\omega^{|2s-4|}\}, \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

wo

$$\omega = \left(\frac{1-\sqrt{1-\beta}}{\sqrt{\beta}}\right)^2.$$

1. Es sei $s \geqq 2$. Dann kann man in (34) in den Exponenten überall die „Absolutstriche" fortlassen und erhält nach kurzer Rechnung

$$M = -\frac{\pi\omega^{2s-4}\cdot(1-\omega^2)^2\cdot(1+\omega)^4}{2^8\cdot\sqrt{1-\beta}}$$

oder

$$M = -\frac{\pi\sqrt{1-\beta}}{\beta^{2s+4}}\cdot(1-\sqrt{1-\beta})^{4s}. \quad \text{wenn } s \geqq 2. \tag{35}$$

2. Es sei $s = 1$. Dann muß man in (34) die „Absolutstriche" stehenlassen und erhält

$$M = -\frac{\pi}{2^8\cdot\sqrt{1-\beta}}(\omega+2)(\omega^3-1)(\omega^3+2\omega^2+\omega-2)$$

oder, nach leichter Rechnung:

$$\left.\begin{aligned} M &= \frac{\pi}{2^5\cdot\beta^6}\{\beta^5+2\beta^4+32(4\beta^2-12\beta+8-8\sqrt{1-\beta}+8\beta\sqrt{1-\beta}-\beta^2\sqrt{1-\beta})\}\\ &= \frac{\pi}{2^5\beta^2}(\beta+2)-\frac{\pi\sqrt{1-\beta}}{\beta^6}\cdot(1-\sqrt{1-\beta})^4, \quad \text{wenn } s=1. \end{aligned}\right\} \tag{35a}$$

Mit Hilfe von (25). (25a), (35), (35a) ergibt sich nach (31):

$$\left.\begin{aligned} P(\beta) = \frac{\pi}{2\beta[1-s^2(1-\beta)]}\left\{-\frac{\sqrt{1-\beta}}{\beta^{2s+4}}\cdot(1-\sqrt{1-\beta})^{4s}+s^7\cdot\frac{(s-1)^{2s-4}}{(s+1)^{2s+4}}\right\}, \\ \text{wenn } s \geqq 2; \end{aligned}\right\} \tag{36a}$$

$$\left.\begin{aligned} P(\beta) = \frac{\pi}{2^7\cdot\beta^2}+\frac{\pi}{2^6\cdot\beta^4}(\beta+2)-\frac{\pi}{2\beta^8}\sqrt{1-\beta}\cdot(1-\sqrt{1-\beta})^4, \\ \text{wenn } s=1: \end{aligned}\right\} \tag{36b}$$

und daher schließlich

$$K_s = \frac{\pi}{2\beta^{2s+5}}\left\{\frac{\sqrt{1+\beta}\cdot(1-\sqrt{1+\beta})^{4s}}{1-s^2(1+\beta)} - \frac{\sqrt{1-\beta}\cdot(1-\sqrt{1-\beta})^{4s}}{1-s^2(1-\beta)}\right\} - \pi s^9 \cdot \frac{(s-1)^{2s-4}}{(s+1)^{2s+4}} \cdot \frac{1}{(1-s^2)^2 - s^4\beta^2}, \quad \text{wenn } s \geqq 2; \tag{37a}$$

$$K_s = \frac{\pi}{2^6\cdot\beta^3} + \frac{\pi}{2^4\cdot\beta^4} - \frac{\pi}{2\beta^8}\left\{\sqrt{1-\beta}\cdot(1-\sqrt{1-\beta})^4 + \sqrt{1+\beta}\,(1-\sqrt{1+\beta})^4\right\}, \quad \text{wenn } s = 1. \tag{37b}$$

III. Berechnung von K_s. Durch die gleiche Substitution wie bei K_s und Partialbruchzerlegung folgt hier:

$$K_s = Q(\beta) + Q(-\beta), \tag{38}$$

wo

$$Q(\beta) = \frac{1}{2\beta[1-s^2(1-\beta)]}\{U - s^2 V\}$$

und

$$U = \int_0^\pi \frac{\sin(2sx)\sin^3\left(\frac{x}{2}\right)\cdot\cos^5\left(\frac{x}{2}\right)}{1-\beta\cos^2\left(\frac{x}{2}\right)}\cdot dx, \tag{38a}$$

$$V = \int_0^\pi \frac{\sin(2sx)\sin^3\left(\frac{x}{2}\right)\cdot\cos^5\left(\frac{x}{2}\right)}{\cos^2\left(\frac{x}{2}\right) + s^2\cdot\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)}\cdot dx.$$

Das Integral V ist mit dem im vorigen Paragraphen berechneten Integral J_s identisch. Sein Wert ist aus (26) zu entnehmen.

Das Integral U läßt sich, analog den Rechnungen des vorigen Paragraphen, auf die Form bringen:

$$U = \frac{1}{2^7}\cdot\int_0^\pi \frac{dx}{a'-b'\cos x}\{3\cos(2s-1)x - 3\cos(2s+1)x - \cos(2s-3)x + \cos(2s+3)x + \cos(2s-2)x - \cos(2s+2)x - \tfrac{1}{2}\cos(2s-4)x + \tfrac{1}{2}\cos(2s+4)x\}, \tag{39}$$

wo wieder:

$$a' = 1 - \tfrac{1}{2}\beta, \qquad b' = \tfrac{1}{2}\beta.$$

Mit Hilfe von (33) und der Abkürzung ω [siehe (34)] ergibt sich

$$U = \frac{\pi}{2^7 \cdot \sqrt{1-\beta}} \{3\,\omega^{|2s-1|} - 3\,\omega^{2s+1} - \omega^{|2s-3|} + \omega^{2s+3} + \omega^{|2s-2|} - \omega^{2s+2} - \tfrac{1}{2}\,\omega^{|2s-4|} + \tfrac{1}{2}\,\omega^{2s+4}\}. \quad (40)$$

1. Es sei $s \geqq 2$.

$$U = -\frac{\pi\,\omega^{2s-4} \cdot (1-\omega^2)^3 \cdot (1+\omega)^2}{2^8 \cdot \sqrt{1-\beta}} = -\frac{\pi\,(1-\beta)}{\beta^{2s+4}} \cdot (1-\sqrt{1-\beta})^{4s}. \quad (41\,a)$$

2. Es sei $s = 1$.

$$U = \frac{\pi}{2^4 \cdot \beta^2} - \frac{\pi}{\beta^6}(1-\beta) \cdot (1-\sqrt{1-\beta})^4. \quad (41\,b)$$

Mit Hilfe von (26), (41 a), (41 b) folgt aus (38):

$$Q(\beta) = \frac{\pi}{2\beta\,[1-s^2(1-\beta)]} \left\{ -\frac{(1-\beta)}{\beta^{2s+4}} (1-\sqrt{1-\beta})^{4s} + s^6 \cdot \frac{(s-1)^{2s-4}}{(s+1)^{2s+4}} \right\}, \quad \text{wenn } s \geqq 2; \quad (42\,a)$$

$$Q(\beta) = -\frac{\pi}{2^8 \cdot \beta^2} + \frac{\pi}{2^5 \cdot \beta^4} - \frac{\pi}{2\beta^8}(1-\beta)(1-\sqrt{1-\beta})^4, \quad \text{wenn } s = 1; \quad (42\,b)$$

und daher

$$K_s = \frac{\pi}{2\beta^{2s+5}} \left\{ \frac{(1+\beta)(1-\sqrt{1+\beta})^{4s}}{1-s^2(1+\beta)} - \frac{(1-\beta)(1-\sqrt{1-\beta})^{4s}}{1-s^2(1-\beta)} \right\} - \pi s^8 \cdot \frac{(s-1)^{2s-4}}{(s+1)^{2s+4}} \cdot \frac{1}{(1-s^2)^2 - s^4\beta^2}, \quad \text{wenn } s \geqq 2; \quad (43\,a)$$

$$K_s = -\frac{\pi}{2^7 \cdot \beta^2} + \frac{\pi}{2^4 \cdot \beta^4} - \frac{\pi}{2\beta^8} \{(1-\beta)(1-\sqrt{1-\beta})^4 + (1+\beta)(1-\sqrt{1+\beta})^4\}, \quad \text{wenn } s = 1. \quad (43\,b)$$

Aus (28), (30), (37 a), (37 b), (43 a), (43 b) folgt endlich nach geeigneter Zusammenfassung:

$$K = -\frac{2^8}{3} \cdot \sum_{s=2}^{\infty} s^9 \cdot \frac{(s-1)^{2s-4}}{(s+1)^{2s+4}} \cdot \frac{1}{(1-s^2)^2 - s^4\beta^2} - \frac{1}{\beta^2} - \frac{16}{3\beta^4} + \frac{32}{3\beta^5}(\sqrt{1+\beta} - \sqrt{1-\beta}) + \frac{64}{3\beta^5} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{\beta^{2s}} \left[\frac{\sqrt{1+\beta}\,(1-\sqrt{1+\beta})^{4s}}{1-s\cdot\sqrt{1+\beta}} - \frac{\sqrt{1-\beta}\,(1-\sqrt{1-\beta})^{4s}}{1-s\cdot\sqrt{1-\beta}} \right]. \quad (44)$$

Setzt man den so erhaltenen Ausdruck für K in (4) ein, so kommt das erste Glied von K, das gleich $(-L)$ ist, zum Fortfall, und man erhält

$$(n^2-1)_L = \frac{N\varepsilon^2}{\pi\mu\nu_1^2}\left\{-\frac{1}{\beta^2}-\frac{16}{3\beta^4}+\frac{32}{3\beta^5}\left(\sqrt{1+\beta}-\sqrt{1-\beta}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{64}{3\beta^5}\cdot\sum_{s=1}^{\infty}\frac{1}{\beta^{2s}}\left[\frac{\sqrt{1+\beta}\,(1-\sqrt{1+\beta})^{4s}}{1-s\sqrt{1+\beta}}-\frac{\sqrt{1-\beta}\,(1-\sqrt{1-\beta})^{4s}}{1-s\sqrt{1-\beta}}\right]\right\}. \quad (45)$$

Wir ziehen den Faktor $\frac{64}{3\beta^6}$ aus der $\{\ldots\}$ heraus, ersetzen ν_1 durch seinen Wert nach (1 b) und schreiben in der Summe:

$$\frac{1}{\beta^{2s}}\cdot\frac{\sqrt{1+\beta}\,(1-\sqrt{1+\beta})^{4s}}{1-s.\sqrt{1+\beta}} = -\frac{\sqrt{1+\beta}}{s\sqrt{1+\beta}-1}\cdot\left(\frac{1-\sqrt{1+\beta}}{1+\sqrt{1+\beta}}\right)^{2s},$$
$$\frac{1}{\beta^{2s}}\cdot\frac{\sqrt{1-\beta}\,(1-\sqrt{1-\beta})^{4s}}{1-s.\sqrt{1-\beta}} = -\frac{\sqrt{1-\beta}}{s\sqrt{1-\beta}-1}\cdot\left(\frac{1-\sqrt{1-\beta}}{1+\sqrt{1-\beta}}\right)^{2s}.$$

Dann folgt:

$$(n^2-1)_L = \frac{16\,N h^6}{3\pi^3\varkappa^4\mu^3\varepsilon^6\beta^6}\left\{-\frac{1}{4}\beta^2-\frac{3}{64}\beta^4+\frac{1}{2}\beta\left(\sqrt{1+\beta}-\sqrt{1-\beta}\right)\right.$$
$$\left.+\beta\cdot\sum_{s=1}^{\infty}\left[\frac{\sqrt{1-\beta}}{s\sqrt{1-\beta}-1}\cdot\left(\frac{1-\sqrt{1-\beta}}{1+\sqrt{1-\beta}}\right)^{2s}-\frac{\sqrt{1+\beta}}{s\sqrt{1+\beta}-1}\cdot\left(\frac{1-\sqrt{1+\beta}}{1+\sqrt{1+\beta}}\right)^{2s}\right]\right\}. \quad (46)$$

Wir vergleichen nun diese Formel (46) mit der Podolskyschen Dispersionsformel (1), unter Beachtung der Beziehungen (1 a). Die Faktoren vor der geschweiften Klammer stimmen überein. Es bleibt daher übrig, die Identität der Ausdrücke in den geschweiften Klammern zu erweisen. Wir wollen so vorgehen, daß wir die Podolskysche Klammer in geeigneter Weise transformieren und sie dadurch in die Klammer der Gleichung (46) überführen.

Die Podolskysche Klammer lautet

$$\left.\begin{aligned} W &= (1-\beta)^2\cdot\sum_{s=2}^{\infty}\frac{s(s^2-1)(2-sq_1)}{sq_1-1}\cdot\left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^{2s} \\ &\quad+(1+\beta)^2\cdot\sum_{s=2}^{\infty}\frac{s(s^2-1)(2-sq_2)}{sq_2-1}\cdot\left(\frac{1-q_2}{1+q_2}\right)^{2s} \\ &= W_1+W_2, \end{aligned}\right\} \quad (47)$$

wo

$$q_1 = \sqrt{1-\beta},\quad q_2 = \sqrt{1+\beta}.$$

Es ist

$$\sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1)(2-sq_1)}{sq_1-1} \cdot \left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^{2s}$$

$$= \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1)}{sq_1-1} \cdot \left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^{2s} - \sum_{s=2}^{\infty} s(s^2-1)\left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^{2s}. \tag{48}$$

Da, nach Voraussetzung, $\nu < \nu_1$, also $\beta < 1$ und daher q_1 reell und $0 < q_1 \gtrless 1$ ist, läßt sich die auf der rechten Seite von (48) an zweiter Stelle stehende Summe sofort auf die geometrische Reihe zurückführen. Es sei

$$\left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^2 = y \ (< 1). \tag{49}$$

$$S = \sum_{s=1}^{\infty} y^{s+1} = \frac{1}{1-y} - (1+y) = \frac{y^2}{1-y}. \tag{50}$$

Dann folgt

$$\sum_{s=2}^{\infty} s(s^2-1) \cdot y^s = y^2 \cdot \frac{d^3 S}{dy^3} = \frac{6y^2}{(1-y)^4}, \tag{51}$$

also nach (49) und (47)

$$\sum_{s=2}^{\infty} s(s^2-1) \cdot \left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^{2s} = \frac{3\beta^4}{2^7(1-\beta)^2}. \tag{52}$$

Aus (47), (48), (52) folgt

$$W_1 = (1-\beta)^2 \cdot \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1)}{sq_1-1} \cdot \left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^{2s} - \frac{3\beta^4}{2^7}. \tag{53}$$

Analog

$$W_2 = (1+\beta)^2 \cdot \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1)}{sq_2-1} \cdot \left(\frac{1-q_2}{1+q_2}\right)^{2s} - \frac{3\beta^4}{2^7}. \tag{53a}$$

Also

$$W = (1-\beta)^2 \cdot H_1 + (1+\beta)^2 \cdot H_2 - \frac{3\beta^4}{64}$$

mit

$$H_1 = \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1)}{sq_1-1} \cdot \left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^{2s}, \tag{54}$$

$$H_2 = \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1)}{sq_2-1} \cdot \left(\frac{1-q_2}{1+q_2}\right)^{2s}.$$

H_2 geht aus H_1 hervor, wenn man β durch $(-\beta)$ ersetzt. Um H_1 auszuwerten, betrachten wir die Summe

$$T = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{x^{s+1}}{sq_1-1}, \tag{55}$$

wo

$$0 \leqq x < 1.$$

Differentiiert man dreimal nach x, so folgt:

$$\frac{d^3 T}{dx^3} = \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1) \cdot x^{s-2}}{sq_1-1}.$$

Also ist

$$H_1 = \left(x^2 \cdot \frac{d^2 T}{d x^2}\right)_{x=y}, \tag{56}$$

wo y durch (49) gegeben ist.

Nun ist aber

$$q_1 \frac{dT}{dx} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{s q_1 + q_1}{s q_1 - 1} \cdot x^s = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(s q_1 - 1) + (q_1 + 1)}{s q_1 - 1} \cdot x^s$$

$$= \sum_{s=1}^{\infty} x^s + (q_1 + 1) \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{x^s}{s q_1 - 1}$$

oder

$$q_1 \frac{dT}{dx} = \frac{x}{1-x} + (q_1 + 1) \cdot \frac{T}{x}. \tag{57}$$

Durch zweimalige Differentiation dieser Gleichung — wobei für $\frac{dT}{dx}$ jeweils der aus (57) folgende Wert benutzt wird — folgt

$$x^2 \cdot \frac{d^2 T}{d x^2} = \frac{1 - q_1^2}{q_1^3} \cdot \frac{T}{x}$$

$$+ \frac{x}{q_1^3 (1-x)^3} \{3 x q_1^2 - x^2 q_1^2 - x q_1 + q_1 + (1-x)^3\}. \tag{58}$$

Also nach (56)

$$H_1 = \frac{1 - q_1^2}{q_1^3} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{y^s}{s q_1 - 1}$$

$$+ \frac{y}{q_1^3 (1-y)^3} \{3 y q_1^2 - y^2 q_1^2 - y q_1 + q_1 + (1-y)^3\} \tag{58a}$$

oder, unter Benutzung von (49), nach kurzer Rechnung:

$$H_1 = \frac{1 - q_1^2}{q_1^3} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s q_1 - 1} \cdot \left(\frac{1 - q_1}{1 + q_1}\right)^{2s}$$

$$+ \frac{(1 - q_1^2)(1 - q_1)}{32 q_1^4} \{11 - 5 q_1 + q_1^2 + q_1^3\}. \tag{59}$$

Führt man nun $q_1 = \sqrt{1-\beta}$ ein, so folgt

$$\left.\begin{aligned} (1-\beta)^2 \cdot H_1 &= \beta \sqrt{1-\beta} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s\sqrt{1-\beta} - 1} \cdot \left(\frac{1 - \sqrt{1-\beta}}{1 + \sqrt{1-\beta}}\right)^{2s} \\ &\quad + \frac{\beta}{32} \{16 - 4\beta - 16\sqrt{1-\beta} - \beta^2\}. \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

Ebenso

$$\left.\begin{aligned} (1+\beta)^2 \cdot H_2 &= -\beta \sqrt{1+\beta} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s\sqrt{1+\beta} - 1} \cdot \left(\frac{1 - \sqrt{1+\beta}}{1 + \sqrt{1+\beta}}\right)^{2s} \\ &\quad - \frac{\beta}{32} \{16 + 4\beta - 16\sqrt{1+\beta} - \beta^2\}. \end{aligned}\right\}$$

So ergibt sich nach (54) schließlich für die Podolskysche Klammer

$$W = \beta \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \left[\frac{\sqrt{1-\beta}}{s\sqrt{1-\beta}-1} \cdot \left(\frac{1-\sqrt{1-\beta}}{1+\sqrt{1-\beta}} \right)^{2s} - \frac{\sqrt{1+\beta}}{s\sqrt{1+\beta}-1} \cdot \left(\frac{1-\sqrt{1+\beta}}{1+\sqrt{1+\beta}} \right)^{2s} \right] + \frac{1}{2}\beta(\sqrt{1+\beta}-\sqrt{1-\beta}) - \frac{1}{4}\beta^2 - \frac{3}{64}\beta^4 \tag{61}$$

in voller Übereinstimmung mit dem Klammerausdruck in (46). Damit ist die Identität der Podolskyschen und der Ladenburg-Kramersschen Dispersionsformel bewiesen.

§ 5. Der Fall $\nu > \nu_1$. Die Absorption im kontinuierlichen Spektrum. Wir schreiben Podolskys Formel nach (1) und (47) in der Gestalt

$$\left.\begin{aligned} (n^2-1)_P &= \frac{C}{\beta^6} \cdot W, \\ \text{wo} \qquad W &= W_1 + W_2, \\ W_1 &= (1-\beta)^3 \cdot \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1)(2-sq_1)}{sq_1-1} \cdot \left(\frac{1-q_1}{1+q_1} \right)^{2s}, \\ W_2 &= (1+\beta)^3 \cdot \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1)(2-sq_2)}{sq_2-1} \cdot \left(\frac{1-q_2}{1+q_2} \right)^{2s}, \\ q_1 &= \sqrt{1-\beta}, \quad q_2 = \sqrt{1+\beta}, \quad \beta = \frac{\nu}{\nu_1}, \\ C &= \frac{16\,N h^6}{3\,\pi^5 \mu^3 \varkappa^4 \varepsilon^6}. \end{aligned}\right\} \tag{62}$$

Ist nun $\nu > \nu_1$, d. h. liegt die Frequenz der einfallenden Welle im kontinuierlichen Spektrum, so wird $\beta > 1$, also q_1 imaginär, während q_2 reell bleibt. W_2 ist daher reell, W_1 jedoch wird komplex, und damit auch der Brechungsquotient. Man führe dann formal an Stelle von n den „komplexen Brechungsquotienten“ $\mathfrak{n} = n - ik$ ein, wo n den reellen Brechungsquotienten, k den Extinktionskoeffizienten darstellt, und trenne Reelles und Imaginäres. So folgt

$$\left.\begin{aligned} n^2 - k^2 - 1 &= \frac{C}{\beta^6} \{\Re\mathfrak{e}(W_1) + W_2\}, \\ -2ink &= \frac{C}{\beta^6} \Im\mathfrak{m}(W_1). \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

Bei der Berechnung der Summe W_1 ist jedoch auf folgendes zu achten. Setzt man

$$q_1 = \sqrt{1-\beta} = i\varrho, \quad \text{wo} \quad \varrho = \sqrt{\beta - 1}. \tag{64}$$

so wird
$$\frac{1-q_1}{1+q_1} = \frac{1-i\varrho}{1+i\varrho} = e^{-2i\,\mathrm{arctg}\,\varrho}. \tag{65}$$

Der Absolutbetrag von $\frac{1-q_1}{1+q_1}$ ist daher gleich 1; folglich divergiert die Summe W_1. Wir umgehen diese Schwierigkeit in folgender Weise: wir erzwingen die Konvergenz, indem wir die Größe
$$y = \left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^2 = e^{-4i\,\mathrm{arctg}\,\varrho} \tag{66}$$
etwa durch
$$y' = y \cdot e^{-\delta} \quad (\delta > 0) \tag{67}$$
ersetzen, so daß $|y'| < 1$, die Summation in der so veränderten Summe (W_1') ausführen und nach der Summation zum limes $\delta \to 0$ übergehen. Wir ersetzen also W_1 durch $\lim_{\delta \to 0} W_1'$, wobei
$$W_1' = (1-\beta)^2 \cdot \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1)(2-sq_1)}{sq_1-1} \cdot (y')^s. \tag{68}$$

Es ist
$$\left.\begin{aligned} W_1' &= (1-\beta)^2 \{\Phi_1' - \Psi_1'\}, \\ \Phi_1' &= \sum_{s=2}^{\infty} \frac{s(s^2-1)}{sq_1-1} \cdot (y')^s, \\ \Psi_1' &= \sum_{s=2}^{\infty} s(s^2-1) \cdot (y')^s. \end{aligned}\right\} \tag{69}$$

Nach (51) folgt
$$\Psi_1' = \frac{6y'^2}{(1-y')^4}. \tag{70}$$

Daher
$$\Psi_1 = \lim_{\delta \to 0} \Psi_1' = \frac{6y^2}{(1-y)^4} = \frac{3(1-q_1^2)^4}{2^7 q_1^4} = \frac{3\beta^4}{2^7(1-\beta)^2}. \tag{71}$$

Ferner folgt durch Vergleich mit (54), (58a), (59) [die dortige Größe H_1 ist ersichtlich mit Φ_1' formal identisch]
$$\Phi_1 = \lim_{\delta \to 0} \Phi_1' = \frac{1-q_1^2}{q_1^3} \lim_{\delta \to 0} \Theta + \frac{(1-q_1^2)(1-q_1)}{32 q_1^4}[11 \quad 5q_1 + q_1^2 + q_1^3], \tag{72}$$
wo
$$\Theta = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(y')^s}{sq_1 - 1}. \tag{73}$$

So folgt aus (69), (71), (72) unter Benutzung von (64)
$$W_1 = \lim_{\delta \to 0} W_1' = i\beta\varrho \lim_{\delta \to 0} \Theta - \frac{3\beta^4}{2^7} + \frac{\beta}{32}(1-i\varrho)(11-5i\varrho-\varrho^2-i\varrho^3). \tag{74}$$

1. Wir wollen zunächst den Extinktionskoeffizienten k bestimmen, genauer gesagt: die Größe nk, die aus der zweiten der Formeln (63) hervorgeht. Zu diesem Zwecke muß man noch Θ in seinen reellen und imaginären Anteil zerspalten. Setzt man

$$4 \operatorname{arctg} \varrho = \sigma, \tag{75}$$

also nach (66), (67)

$$y' = e^{-i\sigma-\delta}, \tag{76}$$

und benutzt (64), so folgt

$$\Theta = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{e^{-s\delta - is\sigma}}{si\varrho - 1} = -\sum_{s=1}^{\infty} \frac{1 + si\varrho}{s^2\varrho^2 + 1} \cdot e^{-s\delta - is\sigma}$$

oder

$$\Theta = -(\Theta_1 + \varrho\Theta_2) + i(\Theta_3 - \varrho\Theta_4), \tag{77}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \Theta_1 &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\cos(s\sigma) \cdot e^{-s\delta}}{s^2\varrho^2 + 1}, \\ \Theta_2 &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{s \cdot \sin(s\sigma) \cdot e^{-s\delta}}{s^2\varrho^2 + 1}, \\ \Theta_3 &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\sin(s\sigma) \cdot e^{-s\delta}}{s^2\varrho^2 + 1}, \\ \Theta_4 &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{s \cdot \cos(s\sigma) \cdot e^{-s\delta}}{s^2\varrho^2 + 1}. \end{aligned}\right\} \tag{77 a}$$

Die Aussonderung des imaginären Anteils von W_1 liefert daher nach (63), (74), (77):

$$2nk = \frac{C\varrho}{\beta^5} \left\{ \lim_{\delta \to 0} \Theta_1 + \varrho \cdot \lim_{\delta \to 0} \Theta_2 + \frac{1}{2} \right\}. \tag{78}$$

Nach dem Abelschen Grenzwertsatz* und den Formeln (15) folgt nun:

$$\left.\begin{aligned} \lim_{\delta \to 0} \Theta_1 &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\cos(s\sigma)}{s^2\varrho^2 + 1} = \frac{\pi}{2\varrho} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}\left(\frac{\sigma - \pi}{\varrho}\right)}{\mathfrak{Sin}\left(\frac{\pi}{\varrho}\right)} - \frac{1}{2}, \\ \lim_{\delta \to 0} \Theta_2 &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{s \cdot \sin(s\sigma)}{s^2\varrho^2 + 1} = -\frac{\pi}{2\varrho^2} \cdot \frac{\mathfrak{Sin}\left(\frac{\sigma - \pi}{\varrho}\right)}{\mathfrak{Sin}\left(\frac{\pi}{\varrho}\right)} \end{aligned}\right\} \tag{79}$$

$\left(\text{gültig für } 0 < \sigma < 2\pi, \text{ d. h. } 0 < \operatorname{arctg}\varrho < \frac{\pi}{2}, \text{ d. h. } 1 < \beta < \infty\right)$.

* Vgl. K. Knopp, Theorie und Anwendungen der unendlichen Reihen. 1. Aufl., S. 169.

Also nach (78):

$$n\,k = \frac{C\pi}{2\,\beta^5} \cdot \frac{e^{-\frac{v}{\varrho}}}{1 - e^{-\frac{2\pi}{\varrho}}}$$

oder unter Benutzung von (62), (64), (75):

$$n\,k = \frac{8\,N h^6 \cdot \nu_1^5}{3\,\pi^4 \mu^3 \varkappa^4 \varepsilon^6 \nu^5} \cdot \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{\frac{\nu}{\nu_1} - 1}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\nu}{\nu_1} - 1}}}{1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{\frac{\nu}{\nu_1} - 1}}}}. \tag{80}$$

Durch Beachtung von (1 b) läßt sich $n\,k$ noch auf die Form bringen:

$$n\,k = \frac{2^5 N \nu_1^3 \varepsilon^2}{3\,\mu\,\nu^5} \cdot \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{\frac{\nu}{\nu_1} - 1}} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\nu}{\nu_1} - 1}}}{1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{\frac{\nu}{\nu_1} - 1}}}}. \tag{81}$$

Führt man statt der Frequenzen die Wellenlängen $\lambda = \frac{c}{\nu}$ und $\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1}$ ein, so folgt für den „Absorptionskoeffizienten“:

$$\tau = \frac{4\pi n k}{\lambda} = \frac{128\,\pi N \varepsilon^2 \lambda^4}{3\,\mu c^2 \lambda_1^3} \cdot \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda} - 1}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda} - 1}}}{1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda} - 1}}}}. \tag{82}$$

Diese Formel ist kürzlich von Y. Nishina und J. J. Rabi* angegeben und auf die K-Absorption der Röntgenstrahlen angewandt worden. Für große ν, d. h. $\nu \gg \nu_1$, folgt aus (81)

$$n\,k \sim \frac{2^4 N \varepsilon^2 \nu_1^{5/2}}{3\,\pi\,\mu\,\nu^{9/2}}. \tag{83}$$

II. Den Brechungsquotienten n, der sich aus der ersten der beiden Formeln (63) ergibt, wollen wir nur für den Grenzfall $\nu \gg \nu_1$ betrachten. In diesem Fall ist $\beta \gg 1$, also $|q_1| \gg 1$, und daher nach (73)

$$\left.\begin{aligned} \Theta = \frac{1}{q_1} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(y')^s}{s} = -\frac{1}{q_1} \lg (1 - y') = -\frac{1}{i\varrho} \lg (1 - e^{-i\sigma - \delta}); \\ \lim_{\delta \to 0} \Theta = \frac{i}{\varrho} \lg (1 - e^{-i\sigma}). \end{aligned}\right\} \tag{84}$$

* Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 9, 8, 1928.

Setzt man

$$\lg(1-e^{-i\sigma}) = X + iY, \tag{85}$$

so folgt

$$\left.\begin{aligned} e^X \cdot \cos Y &= 1-\cos\sigma, \\ e^X \cdot \sin Y &= \sin\sigma \end{aligned}\right\}$$

und daher

$$X = \lg\left(2\sin\frac{\sigma}{2}\right), \quad Y = \frac{\pi-\sigma}{2}$$

oder, unter Beachtung von (75) und $\varrho \gg 1$:

$$\left.\begin{aligned} X &= \lg\left(\frac{4\varrho}{1+\varrho^2}\right) \sim \lg\left(\frac{4}{\varrho}\right), \\ X &= \frac{\pi - 4\,\mathrm{arctg}\,\varrho}{2} \sim \frac{\pi-2\pi}{2} = -\frac{\pi}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{86}$$

Daher nach (84), (85), (86):

$$\lim_{\delta\to 0}\Theta = \frac{\pi}{2\varrho} + i\,\frac{1}{\varrho}\lg\left(\frac{4}{\varrho}\right). \tag{87}$$

Setzt man diesen Ausdruck in (74) ein und behält nur die Glieder höchster Potenz in β bei, so folgt

$$\Re e\,(W_1) \sim -\frac{3\beta^4}{2^7}. \tag{88}$$

Die Berechnung von W_2 erfolgt ganz analog wie bei W_1; nur ist hier von vornherein alles reell. So ergibt sich [vgl. (69), (71), (72), (73)]

$$\left.\begin{aligned} W_2 &= (1+\beta)^2\{\Phi_2 - \Psi_2\}, \\ \text{wo} \\ \Psi_2 &= \sum_{s=2}^{\infty} s(s^2-1)\left(\frac{1-q_2}{1+q_2}\right)^{2s} = \frac{3\beta^4}{2^7(1+\beta)^2}, \\ \Phi_2 &= \frac{1-q_2^2}{q_2^3}\cdot\Omega + \frac{(1-q_2^2)(1-q_2)}{32\,q_2^4}\cdot[11-5q_2+q_2^2+q_2^3] \\ \text{und} \\ \Omega &= \sum_{s=1}^{\infty}\frac{z^s}{s\,q_2-1}, \quad z = \left(\frac{q_2-1}{q_2+1}\right)^2 < 1. \end{aligned}\right\} \tag{89}$$

Unter Beachtung von

$$q_2 = \sqrt{1+\beta}$$

folgt nach kurzer Rechnung

$$W_2 = -\beta\sqrt{1+\beta}\,.\,\Omega - \frac{\beta}{32}\{8-4\beta-\beta^2-16\sqrt{1+\beta}\} - \frac{3\beta^4}{2^7}. \tag{90}$$

Für große β, d. h. $q_2 \gg 1$, ist in erster Näherung

$$\mathfrak{Q} \sim \frac{1}{q_2} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z^s}{s} = -\frac{1}{q_2} \lg (1 - z)$$

$$= -\frac{1}{q_2} \lg \left[\frac{4 q_2}{(1 + q_2)^2} \right] \sim -\frac{1}{q_2} \lg \left(\frac{4}{q_2} \right)$$

oder

$$\mathfrak{Q} = -\frac{1}{\sqrt{\beta + 1}} \lg \frac{4}{\sqrt{\beta + 1}}. \tag{91}$$

Aus (90) und (91) folgt bei Beibehaltung nur des höchsten Gliedes in β:

$$W_2 \sim -\frac{3 \beta^4}{2^7}. \tag{92}$$

Einsetzen von (88) und (92) in (63) liefert

$$n^2 - k^2 - 1 \sim -\frac{3 C}{2^6 \cdot \beta^2}$$

oder unter Benutzung der Werte der Konstanten C [vgl. (62)] und ν_1 [vgl. (1 b)] schließlich

$$n^2 - k^2 - 1 \sim -\frac{N \varepsilon^2}{\pi \mu \nu^2}. \tag{93}$$

Da nach (83) der Extinktionskoeffizient k in diesem Gebiet ($\nu \gg \nu_1$) wie $\frac{1}{\nu^{9/2}}$ mit wachsendem ν absinkt, so kann man in (93) auf der linken Seite auch das Glied k^2 gegen $n^2 - 1$ vernachlässigen und erhält die bekannte Grenzbeziehung (Dispersion des „freien" Elektrons)

$$\lim_{\nu \to \infty} (n^2 - 1) = -\frac{N \varepsilon^2}{\pi \mu \nu^2}. \tag{94}$$

III. Die in diesem Paragraphen bisher abgeleiteten Resultate lassen sich natürlich auch — und zwar in recht einfacher Weise — aus der Ladenburg-Kramersschen Dispersionsformel (4) gewinnen. Auch dort ist zu beachten, daß, wenn $\nu > \nu_1$, also $\beta > 1$ ist, das Integral K, infolge des einfachen Pols an der Stelle $E = \beta - 1$, divergiert. Man erzwingt die Konvergenz des Integrals, indem man den Integrationsweg in der Nähe des Pols etwas in die positiv imaginäre Ebene ausbiegen läßt*, so daß er längs der reellen Achse von $E = 0$ bis $E = (\beta - 1) - r$, und von $E = (\beta - 1) + r$ bis $E = \infty$ läuft, während er den Pol auf einem kleinen Halbkreis vom Radius r umgeht (limes $r \to 0$). Der imaginäre

* Vgl. G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 575, 576, 1926.

Beitrag, den K zum Brechungsquotienten liefert (L ist reell), rührt dann allein von diesem (negativen) Halbumlauf um den Pol her. Also ergibt sich

$$-2ink = \frac{N\varepsilon^2}{\pi\mu\nu_1^3}\cdot\frac{2^7}{3}\cdot\frac{1}{2\beta}(-\pi i)\cdot\frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{\beta-1}}\operatorname{arctg}\sqrt{\beta-1}}}{\beta^4\left(1-e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{\beta-1}}}\right)}$$

oder

$$nk = \frac{2^5 N\nu_1^3\varepsilon^2}{3\mu\nu^5}\cdot\frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{\frac{\nu}{\nu_1}-1}}\cdot\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{\nu}{\nu_1}-1}}}{1-e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{\frac{\nu}{\nu_1}-1}}}},$$

in genauer Übereinstimmung mit (81).

Auch die Grenzbeziehung (94) folgt bekanntlich aus der Ladenburg-Kramersschen Formel (2), wenn man dort in der Summe ν_{s1}^2 gegen ν^2 und im Integral x^2 gegen ν^2 fortläßt, wobei zu beachten ist, daß die Beiträge derjenigen Teile des Integrationsgebietes, für die $x^2 \sim \nu^2$ oder $x^2 > \nu^2$ ist, bei hinreichend großem ν von höherer Ordnung klein sind, als die Beiträge der Gebiete, für die $x^2 \leqslant \nu^2$. Dann folgt in der Tat, unter Benutzung von (3a):

$$\lim_{\nu\to\infty}(n^2-1)_L = -\frac{N\varepsilon^2}{\pi\mu\nu^2}\left|\sum_{s=2}^{\infty}F_{s1}+\int_{E=0}^{\infty}\frac{dF}{dE}\cdot dE\right|$$

oder, nach dem F-Summensatz (11):

$$\lim_{\nu\to\infty}(n^2-1)_L = -\frac{N\varepsilon^2}{\pi\mu\nu^2}$$

in Übereinstimmung mit (94).

Breslau, den 20. Dezember 1928.

(Mitteilung aus der Wissenschaftl. Abteil. der Siemens-Schuckertwerke.)

Zur Entstehung des normalen Kathodenfalles.

Von **Max Steenbeck** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1928.)

Es wird eine anschauliche Begründung des Extremalpostulates von Compton und Morse gegeben. Danach erfolgt die Umbildung der Townsend- in die normale Glimmentladung durch Kondensation der Entladung um eine Stelle besonders hoher Raumladungsdichte. Die Stromdichte steigt an bis zur Einstellung der für die Ionisation günstigsten Potentialverteilung. Der Umschlag der Townsend- in die Glimmentladung zeigt weitgehende Analogien mit der Weiterbildung der Glimm- zur Bogenentladung.

I. K. T. Compton und P. M. Morse* haben in die Betrachtung der Vorgänge in einer normalen Glimmentladung durch Einführung ihres Extremalpostulats einen neuen fruchtbaren Gesichtspunkt gebracht. Ihre neue Anschauungsweise liegt darin, daß sie für eine stationäre Entladung diejenige Potentialverteilung im Entladungsraum fordern, bei der ein aus der Kathode austretendes Elektron die maximale Ionisation im Gase hervorruft. Diese Potentialverteilung bestimmen sie nach einer von Townsend** angegebenen Formel auf rein mathematischem Wege und erhalten hierdurch die noch fehlende Bedingung für die eindeutige Berechnung der charakteristischen Größen der normalen Entladung (R. Seeliger***), die sich zahlenmäßig befriedigend ergeben. Eine anschauliche Begründung ihres Postulats geben sie nicht****, halten es aber nach ihren Ergebnissen für gerechtfertigt. Die vorliegende Arbeit will die Extremalforderung durch einfache und anschauliche Überlegungen ableiten und weitere Konsequenzen für den Mechanismus des Entladungsaufbaues ziehen.

II. Die Townsendsche Formel lautet:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \cdot e^{-\frac{J}{E \cdot \lambda}} = \frac{1}{\lambda} \cdot e^{-\frac{J}{P}}, \qquad (1)$$

* Phys. Rev. **30**, 305, 1927.

** Electricity in Gases, Kap. VIII; Marx' Handbuch I, 1920, S. 256.

*** Naturw. **16**, 665, 1928.

**** Auf die allgemeine Begründung von Compton und Morse, daß die tatsächliche Potentialverteilung die günstigste, d. h. die mit dem kleinsten Energieverlust verbundene sein müsse, sei jedoch ausdrücklich hingewiesen.

worin

α die Zahl der von einem Elektron auf der Längeneinheit gebildeten Sekundärelektronen,

λ die freie Elektronenweglänge,

J die Ionisationsspannung des Gases,

E die beschleunigende Feldstärke,

$P = E \cdot \lambda$ das Energiegefälle auf einer freien Elektronenweglänge.

Bildet man E/α, so erhält man eine Größe

$$\frac{E}{\alpha} = \varepsilon = P \cdot e^{+\frac{J}{P}}, \tag{2}$$

die die im Mittel zur Bildung eines neuen Ionenpaares verbrauchte Energie angibt (Fig. 1). ε ist natürlich größer als die Ionisationsspannung des Gases, weil es auch alle nicht zur Ionisation des Gases führenden Energieverluste enthält. Bemerkenswert ist das ausgeprägte Minimum von ε. Ist P sehr klein gegen J (E klein, λ klein), so wird die vom Elektron aufgenommene Energie beim Stoß gegen Gasatome vorwiegend in kleinen Mengen abgegeben; ein Ionisationsprozeß ist unwahrscheinlich; tritt ein solcher trotzdem einmal auf, so entfällt auf diesen einen Ionisationsakt auch die ganze Energie, die in den sehr viel häufigeren langsamen Stößen verbraucht wurde; ε ist also groß. Ist andererseits $P \gg J$, so daß z. B. 99 % aller Zusammenstöße zur Ionisation führen, so kann durch eine weitere Steigerung von E auf das n-fache α höchstens noch um 1 % wachsen. $\frac{E}{\alpha} = \varepsilon$ muß also auf fast den n-fachen Wert steigen, d. h. annähernd proportional sein mit E und daher auch mit P (Asymptote in Fig. 1).

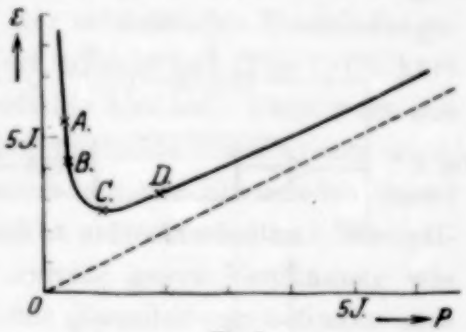


Fig. 1.

Eine Schar von anfangs n_0 Elektronen, die durch ein elektrisches Feld in einem Gase beschleunigt wird, verdoppelt sich stets nach Durchfallen der Spannnung ε. Sei V die gesamte durchfallende Spannung, so ist die Endzahl

$$n = n_0 \cdot 2^{V/\varepsilon}. \tag{3}$$

Die stärkste Ionisation findet für das kleinste ε statt.

In stark vereinfachter Form lautet dann das von Compton und Morse aufgestellte Postulat: Die Feldstärke im normalen Kathodenfallgebiet entspricht dem minimalen ε*. Wir wollen zeigen, wie diese Feldstärke sich automatisch einstellt, und daß sie im Falle der nicht völlig bedeckten Kathode die einzig stabile ist.

III. Nach neueren Vorstellungen** ionisiert das positive Ion unter den normalen Bedingungen einer Glimmentladung nicht im Gase, sondern befreit Elektronen aus der kalten Kathode. Sei γ die Anzahl befreiter Elektronen je Ion, so findet eine stationäre selbständige Entladung dann statt, wenn

$$(2^{V/\varepsilon} - 1) \cdot \gamma = 1 \qquad (4)$$

ist, wobei ε im allgemeinen eine Ortsfunktion ist.

Für den Augenblick der Zündung einer Glimmentladung zwischen ausgedehnten Elektroden (Fig. 2) ist E (Fig. 3, Kurve a) und damit ε konstant. Für eine nicht behinderte Entladung liegt dieser ε-Wert stets links vom Minimum (A, Fig. 1). Wird V von 0 an gesteigert bis etwas über den (4) erfüllenden Wert, so beginnt eine selbständige Entladung im Rohre (Zündspannung). Wird die Entladung bei sehr kleinen Stromstärken (10^{-7} Amp.) stabilisiert, so tritt eine Raumladung im Entladungsgefäß nicht ein; die Potentialverteilung bleibt die anfängliche (Fig. 3, a), und die Zündspannung ist gleichzeitig die Brennspannung. Das ganze Entladungsgefäß ist von einem innerhalb eines Querschnittes gleich starken, wenig intensiven Volumenleuchten erfüllt. Wird die Entladung nicht stabilisiert, so steigt die Stromstärke an, und es bildet sich eine positive Raumladung vor der Kathode***.

Fig. 2.

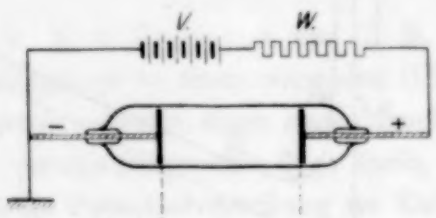
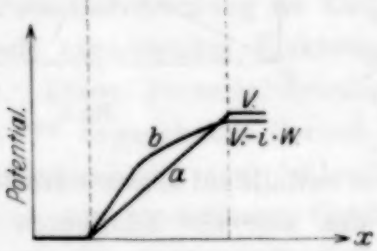


Fig. 3.



* Tatsächlich ist die Feldstärke im Kathodenfallgebiet nicht konstant, sondern an der Kathodenoberfläche am größten, um stetig in ihren Wert in der positiven Säule überzugehen. Die von Compton und Morse benutzte Feldverteilung enthält daher außer dem optimalen P auch die Werte zu beiden Seiten des Minimums. Für unsere prinzipielle Betrachtung ist die angegebene Schematisierung übersichtlicher.

** H. Holst und E. Oosterhuis, Phil. Mag. **46**, 1117, 1923.

*** Von der wesentlich schwächeren negativen Raumladung vor der Anode sehen wir ab.

Die Potentialverteilung wird die der Fig. 3, Kurve *b*. In der Nachbarschaft der Kathode steigt P und sinkt ε (Fig. 1, *B*); deswegen steigt hier die Ionisation, d. h. die Dichte der erzeugten Ionen. Dies bewirkt eine weitere Steigerung der Raumladung vor der Kathode, d. h. ein weiteres Steigen von P, ein weiteres Abnehmen von ε und ein weiteres Steigen der Ionisation. Ursache und Wirkung verstärken sich also so lange, wie ε mit steigendem P noch abnimmt. In Fig. 4 — die einen Längsschnitt durch die Entladung in diesem Stadium darstellt — sei in der Umgebung von A aus irgend einem Grunde (z. B. statistisch) die Raumladung größer als an allen anderen Stellen des Entladungsraumes; dann herrschen in der Umgebung von A die höchsten Feldstärken und damit das kleinste ε. Die Neuionisation erfolgt in der Umgebung von A am intensivsten. A wirkt als „Kondensationskern" der Entladung. Sobald an einer Stelle der entstehenden Raumladungswolke die Feldstärke ihren optimalen Wert erreicht hat (Fig. 1, *C*), hört eine weitere Steigerung der Raumladungsdichte hier auf. Denn wenn aus irgend einem Grunde die optimale Raumladungsdichte überschritten wird, steigt ε wieder an (Fig. 1, *D*); die Ionisation in diesen Stromfäden nimmt ab, und die zu große Raumladung wird nicht aufrechterhalten. Die optimale Raumladungsdichte ist also stabil sowohl gegen Verdünnung wie gegen Verdichtung. An den Rändern der Raumladung befinden sich immer Gebiete, für die ε noch auf dem absteigenden Ast liegt; hier findet ein weiterer Aufbau der Raumladung bis zu ihrem optimalen Werte so lange statt, wie der Vorschaltwiderstand W (Fig. 2) eine weitere Steigerung der Stromstärke zuläßt. Wenn nämlich der Spannungsabfall am Vorschaltwiderstand so groß geworden ist, daß (4) nur noch erfüllt werden kann durch das optimale ε, ist ein weiteres Anwachsen der Entladungsstromstärke ausgeschlossen. Geschähe nämlich ein solches Anwachsen, so würde die Spannung an den Elektroden des Rohres so weit sinken, daß im Mittel ein Elektron auf seinem Wege von der Kathode zur Anode selbst bei optimalem ε nicht mehr genügend positive Ionen liefert, daß diese wieder ein Elektron aus der Kathode befreien. Damit nimmt die Entladungsstromstärke ab, bis am Rohre wieder die erforderliche (mindest erforderliche) Brennspannung liegt. Auch die Entladungsstromstärke ist also stabil gegen Erhöhung und Erniedrigung.

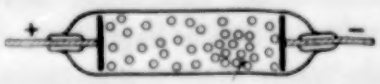


Fig. 4.

An den Teilen der Kathode, vor denen nicht die positive Raumladung liegt, kann eine stationäre Entladung sich nicht erhalten, weil wegen des hier geltenden größeren ε (4) nicht durch die nunmehr an den

Elektroden liegende niedrige Spannung erfüllt wird. Die Entladung kann nur stationär erfolgen an den Stellen mit optimalem ε, d. h. an den von der Raumladung bedeckten Stellen. Die Ladungsträger, die aus diesem Gebiet abdiffundieren, erzeugen keine lebenskräftige Generationenfolge. Auch die geometrische Lage der Entladung vor der Kathode ist also stabil. Da ε, nachdem die Raumladung sich einmal ausgebildet hat, kleiner ist als anfangs im raumladungsfreien Zustand, wird (4) beim Brennen der Entladung durch ein kleineres V erfüllt als beim ersten Zünden. Daher liegt die normale Brennspannung einer Glimmentladung stets unter ihrer Zündspannung.

IV. Aus den beschriebenen Vorstellungen folgt das Verhalten einer normalen Glimmentladung (unvollständig bedeckte Kathode) gegenüber Stromänderung. Steigt die Stromstärke an, so wird im ersten Augenblick — vor Einstellung des neuen stationären Zustandes — eine erhöhte Spannung an die Elektroden gelegt. Diese bewirkt eine Steigerung der Feldstärke an den Rändern der Raumladungswolke vor der Kathode, d. h. ein Steigen des P, ein Sinken des ε und damit eine verstärkte Ionisation und einen Anbau neuer Raumladungen an die alte Wolke, bis wieder die alte Spannung an den Elektroden liegt (erhöhtes i. W) oder bis die Kathode vollständig bedeckt ist. Da die Raumladungsdichte vor der Kathode und die Feldstärke zwischen Raumladung im normalen Falle und Kathode konstant bleiben muß (minimales ε), wird pro Flächeneinheit der Kathodenoberfläche die gleiche Anzahl positiver Ionen aus der Raumladung auf die Kathode fallen. Die Stromdichte auf der Kathodenoberfläche muß im normalen Falle also konstant sein. Ist die Kathode jedoch völlig bedeckt, so kann eine weitere Stromsteigerung nur durch Erhöhung der positiven Raumladungsdichte erfolgen. Dies bedeutet ein Ansteigen der Feldstärke im Fallgebiet und damit eine Steigerung von ε über seinen Minimalwert (Fig. 1, D). Damit trotz steigendem ε (4) erfüllt bleibt, muß die Brennspannung der Glimmentladung steigen (anormaler Kathodenfall).

Bei einer Verminderung der Entladungsstromstärke im normalen Falle liegt bis zur Einstellung des neuen stationären Zustandes eine zu niedrige Spannung an den Elektroden des Entladungsrohres. Deswegen vergrößert sich an allen Stellen vor der Kathode das gültige ε (Fig. 1, B). Die Schwächung der Ionisation ist am stärksten an den Rändern der Entladung, weil hier das ε am stärksten ansteigt. Die Entladung bricht an den Rändern schneller zusammen als in der Mitte. Deswegen nimmt die räumliche Ausdehnung der Entladungswolke ab, bis wegen der ver-

minderten Stromstärke (verkleinertes i. W) wieder die stationäre Spannung nach (4) erreicht wird.

V. Beim Übergang einer selbständigen, jedoch noch raumladungsfreien Entladung (sehr kleine Stromstärken) in die normale Glimmentladung tritt eine Zusammenziehung der zunächst die Kathode völlig bedeckenden Entladung ein, die verbunden ist mit einer starken Verminderung der Brennspannung (nämlich von der Zündspannung auf die Brennspannung einer normalen Glimmentladung). Dieser Vorgang zeigt starke Analogien mit dem Umschlag der stark anormalen Glimmentladung in die Bogenentladung, die ebenfalls mit einer Zusammenziehung der Entladung an der Kathode und mit einer Verminderung der Brennspannung verbunden ist, und die ebenfalls erst erfolgen kann, wenn die Gesamtstromstärke im Entladungsgefäß so groß geworden ist, daß sie die für die neue, „günstigere" Potentialverteilung erforderliche Raumladung liefern kann. Der Übergang von der Townsendentladung in die normale Glimmentladung erfolgt nicht stetig, sondern sprunghaft. Während eines gewissen kleinen Stromintervalles sind sowohl die labile Townsendentladung mit vollständig bedeckter Kathode und die stabile normale Glimmentladung mit „Brennfleck" auf der Kathode möglich. Die Townsendentladung bleibt bei stetiger Stromsteigerung bis zur mehr oder minder zufälligen Bildung von „Kondensationskernen" bestehen (Voraussetzung ist natürlich eine völlig homogene Kathodenoberfläche). — Zur Aufnahme des ersten Teiles der Charakteristik einer Glimmentladung wurde der Glimmstrom durch die Heizung eines Glühkathodenrohres, das als Stabilisierungs-„Widerstand" diente, geregelt; die Glimmspannung wurde elektrostatisch gemessen. Eine so erhaltene Charakteristik zeigt Fig. 5 (Bariumelektroden, Neonfüllung). Bei etwa 10^{-5} Amp. erfolgt die Zusammenziehung der Entladung und ein deutlicher Spannungsabfall.

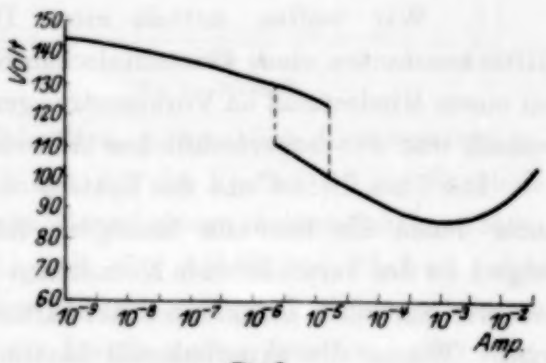


Fig. 5.

Diese Charakteristik bestätigt unsere Anschauungen über den Aufbaumechanismus der normalen Glimmentladung.

Berlin-Siemensstadt, 19. Dezember 1928.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Technischen Laboratorium der Betriebskontrolle Oppau der I. G. Farbenindustrie A. G.)

Beiträge zur Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen*.

Von **Gustav Kettmann** in Ludwigshafen a. Rh.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1928.)

Es wird ein einfaches graphisches Verfahren entwickelt, um aus Debye-Scherrer-Aufnahmen die Gitterwerte genau zu bestimmen. Sein besonderer Vorzug besteht darin, daß man über die spezielle Größe oder auch nur die Form der immer auftretenden systematischen Fehlereinflüsse keinerlei Kenntnis zu haben braucht. Man ersieht ohne weitere Rechnung die Genauigkeit der Ergebnisse und kann nötigenfalls die Fehler der Linienlagen sehr einfach nachträglich bestimmen und näher untersuchen. — Bei Stoffen, welche nur wenige Interferenzen liefern, läßt sich die Sicherheit der Auswertung durch Benutzung mehrerer Strahlungen für die Herstellung eines Diagramms oft beträchtlich steigern. — Das Verfahren ist u. a. hervorragend geeignet zur Auswertung fremder Aufnahmen, bei denen die technischen Angaben oft lückenhaft sind oder ganz fehlen.

1. Wir wollen mittels einer Debye-Scherrer-Aufnahme die Gitterkonstanten eines kristallinischen Stoffes möglichst genau bestimmen bei einem Mindestmaß an Voraussetzungen über die Kenntnis der Aufnahmetechnik und der unvermeidlichen Abweichungen vom Idealfall.

Der Film liefert uns das System der Glanzwinkel $\vartheta_1, \vartheta_2 \ldots, \vartheta_k \ldots$, unter denen die benutzte homogene Röntgenstrahlung von der Wellenlänge λ an den verschiedenen Netzebenen $(h_1 h_2 h_3)_k$ des untersuchten Stoffes, den wir zunächst als kubisch kristallisierend annehmen wollen, gebeugt wird. Wären die experimentell bestimmten Glanzwinkel völlig fehlerfrei, so brauchten wir nur irgend einen von ihnen herauszugreifen, um daraus nach der wohlbekannten Formel

$$a_0 = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{\Sigma h_k^2}}{\sin \vartheta_k} \tag{1}$$

unmittelbar die richtige Gitterkonstante a_0 zu erhalten, jede andere Interferenzlinie müßte genau zum gleichen Ergebnis führen. Tragen wir demnach zu jedem einzelnen Glanzwinkel als Abszisse die daraus errechnete Gitterkonstante als Ordinate auf, so liegen alle Punkte auf einer Parallelen zur ϑ-Achse im Abstand a_0 (Fig. 1).

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Baden-Pfalz der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 27. Oktober 1928 in Ludwigshafen a. R.

2. In der Praxis sieht es leider nicht so günstig aus, denn unsere Messungen sind immer durch Fehlermöglichkeiten beeinflußt. Unregelmäßige, zufällig verteilte Fehler entstehen im wesentlichen wohl nur beim Ausmessen der Aufnahmen durch die unvermeidliche Unschärfe der Linien; sie haben auf dem ganzen Film ungefähr denselben Höchstbetrag. Außerdem gibt es eine ganze Fülle von anderen Fehlern, die sich systematisch mit dem Glanzwinkel ändern; es seien hier nur einige der möglichen Quellen erwähnt:

Probendicke, ungenaue Probenjustierung, Strahlendivergenz, Strahlenbrechung, Absorption der Strahlung in der Probe, schlechtes Einlegen des Films sowie Änderungen seiner Länge beim Entwickeln und Aufbewahren, ferner ungenaue Form der Kamera, fehlerhafte Durchmesserbestimmung oder gar die Verwendung einer nicht genügend genau gezeichneten Eichkurve.

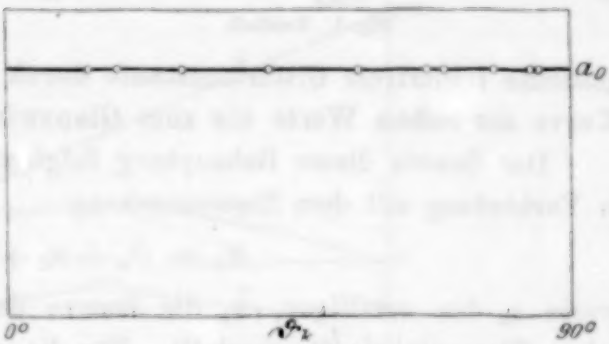


Fig. 1. Idealfall.

Manche dieser Fehler sind zwar grundsätzlich vermeidbar, sie werden aber, insbesondere beim Arbeiten mit Hilfskräften, gelegentlich doch vorkommen. Fast alle aber zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Einfluß auf das Ergebnis sich nicht exakt durch rechnerische Korrektionen berücksichtigen läßt; das gilt sogar von der Probendicke, wie eine Arbeit von Blake* zeigt. Aber selbst wenn wir solche Korrektionen genügend sicher anbringen könnten, so fehlen doch oft, z. B. beim Durcharbeiten fremder, in der Literatur veröffentlichter Aufnahmen, die wichtigsten dafür nötigen Angaben.

3. Wir müssen demnach immer damit rechnen, daß die beobachteten Glanzwinkel (selbst wenn schon einzelne Korrektionen angebracht sein sollten) noch mit einer Summe von zufälligen und von systematischen Fehlern behaftet sind, über deren Vorhandensein, Form und Größe nichts Näheres bekannt ist.

Errechnen wir aus diesen „rohen" Glanzwinkeln, die wir mit Θ_k bezeichnen wollen, einzeln die entsprechenden rohen Gitterkonstanten A_k, so weichen diese im allgemeinen von dem wahren Wert a_0 ab,

$$A_k = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{\Sigma h_k^2}}{\sin \Theta_k}. \qquad (2)$$

* F. C. Blake, Phys. Rev. (2) **26**, 60—70, 1925, Juli.

In einer graphischen Darstellung der A_k nach dem Vorbilde der Fig. 1 erhalten wir nun keine Parallele zur Θ-Achse, vielmehr ordnen sich jetzt die Punkte mit einiger Streuung (durch die zufälligen Fehler bedingt) um eine im allgemeinen ziemlich stark gekrümmte Kurve, deren Gestalt durch den Einfluß der systematischen Fehler bedingt ist (Fig. 2).

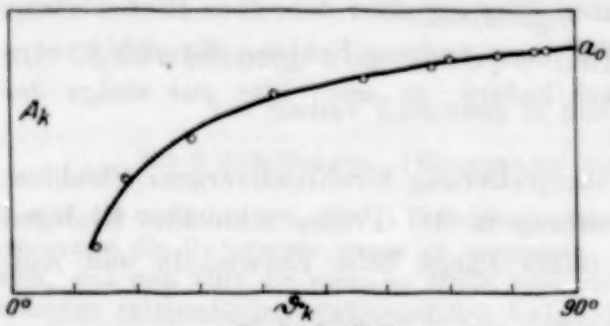


Fig. 2. Realfall.

4. Es läßt sich leicht zeigen, daß diese Kurve der rohen Gitterkonstanten für $\Theta = 90^0$ mit großer Genauigkeit die Ordinate a_0 hat; **wir erhalten also die gesuchte fehlerfreie Gitterkonstante durch einfaches Extrapolieren der Kurve der rohen Werte bis zum Glanzwinkel $\Theta = 90^0$ *.**

Der Beweis dieser Behauptung folgt aus den Gleichungen 1 und 2 in Verbindung mit dem Zusammenhang

$$\vartheta_k = \Theta_k + \varkappa_k + \varepsilon_k \tag{3}$$

worin ε_k den zufälligen, $\varkappa_k$ die Summe der systematischen Fehler des rohen Glanzwinkels Θ_k darstellt. Für die von den Streufehlern ε_k freie Kurve der rohen Gitterkonstanten (ihre Ordinaten nennen wir $\bar{A}_k$) ergeben sich so die Gleichungen

$$\bar{A}_k = a_0 \cdot (\cos \varkappa_k + \sin \varkappa_k \cdot \operatorname{ctg} \Theta_k) \tag{4}$$

und

$$\lim_{\vartheta \to 90^0} \bar{A}_k = a_0 \cdot \cos \varkappa_{90^0}, \tag{5}$$

die sich wegen der Kleinheit von $\varkappa_k$ zu

$$\bar{A}_k = a_0 \cdot (1 + \varkappa_k \cdot \operatorname{ctg} \Theta_k) \tag{4a}$$

und

$$\lim_{\vartheta \to 90^0} \bar{A}_k = a_0 \tag{5a}$$

vereinfachen lassen.

Der Unterschied zwischen den Grenzwerten 5a und 5 ist unabhängig vom Vorzeichen von $\varkappa_{90^0}$ und in allen praktischen Fällen außerordentlich klein, wie die folgende Tabelle zeigt.

---

* Ähnliche Extrapolationen sind ausgeführt von P. Debye und P. Scherrer, Phys. ZS. **19**, 474—483, 1918, in bezug auf Intensitäten (zum Glanzwinkel Null) und von R. Brill, ZS. f. Krist. **68**, 387—403, 1928, für Teilchengrößen (zum Glanzwinkel 90°).

5. Da die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens nur von der Sicherheit der Extrapolation abhängt, sind zur Prüfung dieser Sicherheit

Tabelle 1.

$a_0 - a_0 \cdot \cos x_{90^0}$	$\pm x_{90^0}$
1 %	8,1°
1 „	2,2
0,1 „	0,6
0,01 „	0,1

in Fig. 3 einige der wichtigsten systematischen Fehler als Funktion des Glanzwinkels und in Fig. 4 mit derselben Numerierung die sich daraus

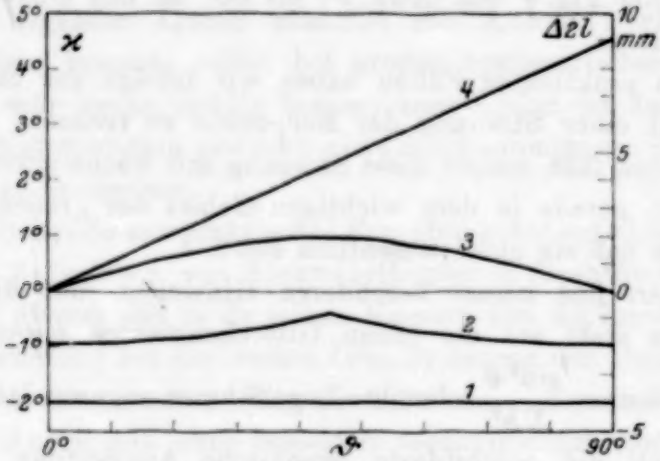


Fig. 3. Fehlerbeispiele.

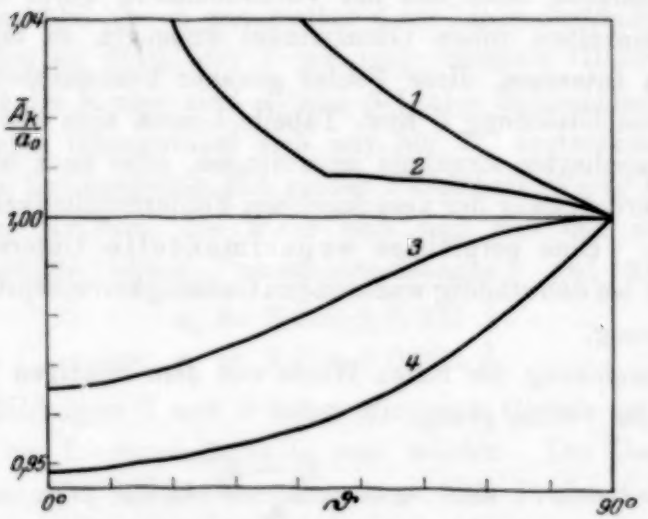


Fig. 4. Kurven der rohen Gitterkonstanten.

ergebenden Kurven der rohen Gitterkonstanten dargestellt. Es sind in einer normalen Kamera von 57,3 mm Durchmesser die Fehler von einer

solchen Größe angenommen, wie sie kaum jemals wirklich vorkommen. Im einzelnen sind folgende Fehlerquellen untersucht:

Nr. 1. Probendicke 2 mm, Strahlendivergenz 4°, Vermessung der Linienaußenkanten.

Nr. 2. Probendicke 2 mm, Divergenz nicht berücksichtigt, Linienmitten gemessen.

Nr. 3. Probe um 1 mm gegen den einfallenden Strahl aus der Kameramitte verschoben.

Nr. 4. Kameradurchmesser um 3 mm zu groß angenommen.

Trotz dieser außergewöhnlich ungünstigen Aufnahmen lassen sich die Kurven der Fig. 4 von etwa 70 bis 80° an mit erheblicher Sicherheit extrapolieren.

In allen praktischen Fällen haben wir infolge der unregelmäßigen Fehler ε_k mit einer Streuung der Meßpunkte zu rechnen; wie sich aber leicht übersehen läßt, nimmt diese Streuung mit wachsendem ϑ wie ctg ϑ ab, wird also gerade in dem wichtigen Gebiet der großen Glanzwinkel sehr klein, so daß sie nicht wesentlich stört.

Es bedarf fast keines besonderen Hinweises, daß die graphische Extrapolation statt auf die rohen Gitterkonstanten ebensogut auf die Kontrollquotienten $\frac{\sin^2 \vartheta}{\Sigma h^2}$ oder ihre Logarithmen angewendet werden kann.

6. Durch die geschilderte graphische Auswertung erhalten wir die Gitterkonstante, ohne uns um Vorhandensein, Form und Größe der Fehler der einzelnen rohen Glanzwinkel kümmern zu müssen. Es ist aber oft von Interesse, diese Fehler genauer kennenzulernen, etwa um auf Grund von Gleichung 5 bzw. Tabelle 1 noch eine kleine Korrektion an dem extrapolierten Ergebnis anzubringen, oder auch um den Einfluß bzw. die Unterdrückung der verschiedenen Fehlermöglichkeiten planmäßig zu studieren. Eine sorgfältige experimentelle Untersuchung dieser Art erscheint bei den ständig wachsenden Genauigkeitsansprüchen durchaus nicht überflüssig.

Die Abweichung der rohen Werte von dem richtigen Wert a_0 liefert unmittelbar die Fehler (vergl. Gl. 4a):

$$\varkappa_k + \varepsilon_k = \frac{A_k - a_0}{a_0} \cdot \operatorname{tg} \Theta_k. \tag{6}$$

Naturgemäß muß man bei dieser nachträglichen Fehlerbestimmung insbesondere im Gebiet der großen Glanzwinkel vorsichtig verfahren, weil dort der Faktor tg Θ_k kleinste Unsicherheiten der Extrapolation stark

zur Geltung bringt; die Praxis zeigt aber, daß man recht brauchbare Aufschlüsse über die Fehlereigenschaften erhalten kann.

7. Mit dem vorliegenden Auswertungsverfahren können wir seinem Wesen nach nur eine Gitterdimension ermitteln, wir haben es daher am Beispiel des kubischen Systems entwickelt. Wir können es aber leicht auch für die Auswertung bei den anderen Kristallsystemen anwenden, etwa in der Weise, daß wir aus dem Gesamtdiagramm Linienfolgen aussondern, die nur von einer der zu bestimmenden Kantenlängen abhängen, also Folgen von der Art $(h_1 00)$ oder $(0 h_2 0)$ oder $(00 h_3)$, im hexagonalen und tetragonalen System auch $(h_1 h_2 0)$.

Ein anderer oft gangbarer Weg ist der, aus passenden Paaren nahe beieinander liegender Linien zunächst die Achsenverhältnisse zu ermitteln, diese kommen selbst bei großen systematischen Fehlern der Linienlagen sehr genau richtig heraus; zum Schluß ist dann mittels der graphischen Extrapolation nur noch eine der Kantenlängen ihrer absoluten Größe nach zu bestimmen.

8. Als Beispiele zur praktischen Erprobung der entwickelten Methode mögen zwei Aufnahmen von Elektrolytkupfer in Drahtform mit Kupfer-K-Strahlung dienen, die in derselben Kamera von 59,7 mm Durchmesser hergestellt wurden; bei der ersten (Fig. 5) betrug der Drahtdurchmesser 1,92 mm, bei der zweiten (Fig. 6) 0,34 mm. Es sind ganz durchschnittliche Aufnahmen ohne besondere Genauigkeitsansprüche; die Vermessung der Linienabstände $2l$ geschah mit einem guten Holzlineal und es sind in den Abbildungen unmittelbar diese Linienabstände als Abszissen benutzt worden an Stelle der ihnen proportionalen Glanzwinkel; durch dunkle bzw. helle Kreise sind α- und β-Linien unterschieden. Obgleich die beobachteten Glanzwinkel sich nur bis 72° erstrecken, ergibt doch die zwanglose Extrapolation mit großer Sicherheit Werte für die Gitterkonstante des Kupfers, die unter sich und mit den neueren in der Literatur veröffentlichten Präzisionsmessungen* gut übereinstimmen:

$$a_0 = 3{,}610 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$
$$\text{bzw. } a_0 = 3{,}609 \pm 0{,}004 \text{ Å}.$$

Die Abbildungen 7 und 8 geben die nach Gleichung 6 errechneten Fehler $\Delta 2l$ der Linienabstände in mm wieder. Der Gang der Fehler setzt sich aus zwei Einflüssen zusammen: Die Probendicke liefert den

* Der in die neuesten Handbücher übernommene Wert $a_0 = 3{,}597 \pm 0{,}004$ Å ist zu niedrig; genauere Neumessung durch denselben Autor [W. P. Davey, Phys. Rev. (2) **27**, 105, 1926] ergab $a_0 = 3{,}605$ Å.

konstanten Beitrag 1,9 bzw. 0,3 mm, außerdem bewirkt der Unterschied zwischen Filmdurchmesser und Kameradurchmesser eine dem Glanzwinkel proportionale Abweichung. Diese Durchmesserdifferenz ergibt sich

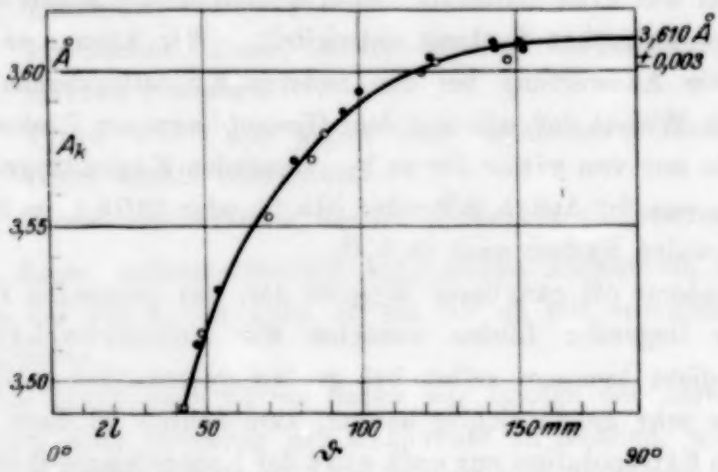


Fig. 5. Kupferdraht 1,92 Durchmesser, Gitterkonstantenkurve.

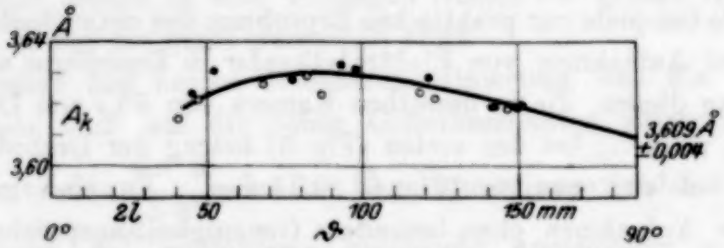


Fig. 6. Kupferdraht 0,34 Durchmesser, Gitterkonstantenkurve.

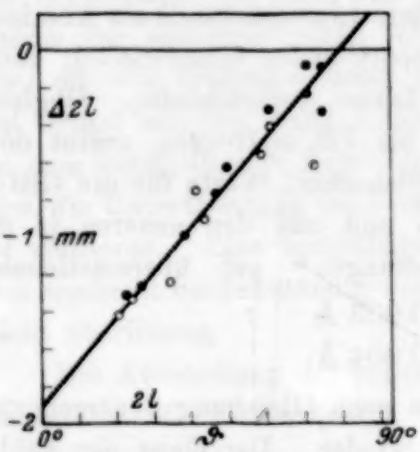


Fig. 7. Kupferdraht 1,92 Durchmesser, Fehlerkurve.

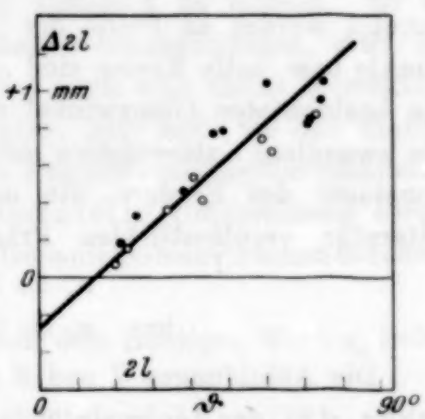


Fig. 8. Kupferdraht 0,34 Durchmesser, Fehlerkurve.

aus der Neigung der Fehlerkurve zu 0,54 bzw. 0,71 mm, während nach den Dicken des benutzten Filmes und des schwarzen Hüllpapiers ein Unterschied von 0,5 mm zu erwarten wäre.

9. Die Genauigkeit läßt sich, besonders bei der Untersuchung solcher Stoffe, die mit weicher Strahlung aufgenommen werden sollen und dann sehr linienarme Diagramme ergeben, durch einen einfachen Kunstgriff steigern, ohne daß an die Aufnahmetechnik vermehrte Anforderungen gestellt werden müßten. Wir verschaffen uns nämlich, um die zu extrapolierende Kurve sicherer zeichnen zu können, eine vergrößerte Zahl von Meßpunkten durch Benutzung von mehr als nur einem Antikathodenelement*. Am bequemsten geschieht dies mittels einer aus geeigneten Metallkombinationen hergestellten Antikathode; verfügen wir nicht über eine derartige Antikathode, so können wir natürlich die verschiedenen Strahlen auch nacheinander anwenden, ohne daß irgend ein Eingriff in die Kamera nötig wäre (kein Filmwechsel!). Unter diesen Umständen sind die Fehlereinflüsse auf alle Diagrammlinien gleichmäßig wirksam. Die Unterschiede im Absorptionsvermögen der Probe für die verschiedenen Strahlungen stören nicht, denn die dadurch bewirkten Abweichungen der einzelnen Punktscharen sind einerseits, wenn überhaupt merklich, nur klein, andererseits ganz regelmäßig, daher leicht zu berücksichtigen, und sie verschwinden außerdem mit der Annäherung an den Glanzwinkel 90° vollständig (schon die α- und β-Linien desselben Elementes liefern Beispiele für die Unschädlichkeit mäßiger Absorptionsunterschiede).

Die Sicherheit läßt sich weiterhin wegen des Faktors $\mathrm{ctg}\Theta$ im Fehlerglied der Gleichung 4a bedeutend erhöhen, wenn wir durch Benutzen passender Strahlung dafür sorgen, daß noch Glanzwinkel nahe bei 90° beobachtet werden können; dadurch werden sowohl die zu überbrückende Leere als auch die Streuung der Meßpunkte kleiner.

Die Tatsache, daß die großen Glanzwinkel besonders zuverlässige Ergebnisse liefern, wird in den Spezialkameras nach van Arkel** **** und Dehlinger*** mit Strahleneintritt durch die Filmmitte experimentell ausgenutzt; durch die hier entwickelte graphische Extrapolation, also lediglich durch ein besonderes Auswertungsverfahren, kommt derselbe Vorteil auch der bisher weitaus größeren Zahl von Aufnahmen in gewöhnlichen Kameras zugute. Die erreichbare Genauigkeit ist

* Diese Arbeitsweise bei der Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten steht in völligem Gegensatz zu derjenigen bei der Aufnahme von Diagrammen, deren Linien überhaupt erst entwirrt und gedeutet werden müssen. In solchen Fällen benutzt man immer nur ein Antikathodenelement und filtert zwecks Erreichung größter Klarheit der Diagramme sogar noch die $K\beta$-Linie fort.

** A. E. van Arkel, Physica **6**, 64—69, 1926.

*** U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615—631, 1927.

**** A. E. van Arkel, ZS f. Krist. **67**, 235—238, 1928.

bei beiden Verfahren unter vergleichbaren Umständen ungefähr dieselbe und kann in Übereinstimmung mit den genannten Autoren auf bestenfalls $\pm 0{,}1\,‰$ geschätzt werden.

10. Bei dieser Gelegenheit sei eine Bemerkung über die Wahl des zur Rechnung zu benutzenden Wertes für die Wellenlänge der $K\alpha$-Strahlung eingeschaltet:

Sind die beiden Komponenten α_1 und α_2 sauber getrennt, wie es oft bei den großen Glanzwinkeln der Fall ist, so ist natürlich kein Zweifel möglich, ganz gleich, ob wir beim Ausmessen der Linienabstände die Linienmitten oder nach Haddings Vorschlag die Außenkanten beobachten. Anders aber liegen die Dinge, wenn das $\alpha_1 - \alpha_2$-Dublett nicht aufgelöst ist, also bei der Mehrzahl der in kleinen Kameras erhaltenen Linien. Vermessen wir hier die Linienmitten, so müssen wir entsprechend eine mittlere Wellenlänge α_m (eventuell unter Berücksichtigung des Intensitätsverhältnisses $\alpha_2 : \alpha_1$* verwenden. Werden dagegen die Außenkanten der Linien anvisiert, so ist zu berücksichtigen, daß deren Lage durch die α_2-Linie bedingt wird und nicht durch α_m. Wie die Tabelle 2 zeigt, ist der bei Nichtbeachtung dieser Tatsache entstehende Fehler bei höheren Genauigkeitsansprüchen durchaus merklich**.

Tabelle 2.

	Antikathodenstoff						
	Cr	Fe	Cu	Zn	Mo	Pd	Ag
$\lambda\alpha_2 - \lambda\alpha_m$.	1,2 ‰	1,4 ‰	1,7 ‰	1,8 ‰	4,0 ‰	5,0 ‰	5,3 ‰

11. Der Umstand, daß die graphische Extrapolation selbst bei sehr groben systematischen Fehlern der Glanzwinkel richtige Werte der Gitterkonstanten liefert, erweitert unsere Arbeitsmöglichkeiten in einer neuen, bisher fast unzugänglichen Richtung. Wir können uns nämlich mit Hilfe dieser Methode sogar an die Präzisionsauswertung von Aufnahmen gänzlich unbekannter Herkunft wagen, über deren Herstellung also nichts bekannt ist, weder die Kameragröße noch die benutzte Röntgenstrahlung. Die Praxis stellt gelegentlich solche Aufgaben, wie etwa die Verwertung von Reproduktionen fremder Aufnahmen,

* Der Unterschied zwischen $\alpha_m = \frac{2 \cdot \lambda\alpha_1 + \lambda\alpha_2}{3}$ und $\frac{\lambda\alpha_1 + \lambda\alpha_2}{2}$ ist nur klein, er wächst von 0,3 ‰ bei Cr bis 1,3 ‰ bei Ag.

** Der bei Benutzung einer unkorrekten Wellenlänge mögliche Fehler kann durch Eichung der Kamera mit Normalstoffen (Na Cl u. a. m.) unter Verwendung der gleichen Strahlung gemildert oder ganz ausgeschaltet werden.

vielleicht sogar noch mit unbekannter Maßstabänderung, oder auch die Klärung von Verwechslungen.

Der erste Schritt zur Auswertung eines derartigen Diagramms besteht in der Eichung, d. h. in der Ermittlung der Glanzwinkel oder auch des Filmdurchmessers, wobei wir ohne Schaden für die Genauigkeit des Endergebnisses systematische Fehler von mehr als 5 % in den Kauf nehmen können. Wir benutzen zur Lösung dieser Teilaufgabe die geometrische Gestalt der Debye-Scherrer-Linien. Wie man ohne weiteres einsieht, sind die zum Glanzwinkel 45^0 gehörigen Linien Geraden, während alle anderen gekrümmt sind. Sobald wir die Orte dieser 45^0-Linien gefunden haben, ist die Eichung der Aufnahme erreicht. Einige praktische Versuche zeigen, daß dafür oft schon das Augenmaß völlig ausreicht. Enthält die Aufnahme nur wenig Linien, oder umfaßt sie nur einen Ausschnitt aus dem Bereich der möglichen Glanzwinkel (Halbzylinderkamera), dann versagt diese einfache Methode. Wir vergleichen dann das Diagramm, wie in Fig. 9 dargestellt, mit einer Reihe von theoretisch errechneten Schablonen*, d. h. wir benutzen die Form aller Linien, nicht nur die der Geraden. In dem abgebildeten Beispiel läßt sich sehr sicher erkennen, daß der Filmzylinder einen Durchmesser von etwas weniger als 60 mm hatte (tatsächlich waren es 59,0 mm).

Die nun folgende Indizierung gelingt bei kubischen Stoffen wohl immer, selbst bei stark fehlerhaften Glanzwinkeln; in den anderen Kristallsystemen sind die Schwierigkeiten auch in ganz normalen Fällen größer.

Beim Indizieren erhalten wir als wichtiges Nebenergebnis die Sonderung der Linien in α_2-, α_1- und β-Reflexionen. Diese benutzen wir, um die Natur der zur Herstellung der Aufnahme verwendeten Strahlung zu ermitteln. Die Tabelle 3 zeigt, daß das Wellenlängenverhältnis $\lambda\alpha : \lambda\beta$ für jedes Antikathodenmaterial genügend charakteristisch ist, wenn es auf $1\,{}^0/_{00}$ genau bestimmt werden kann. $\lambda\alpha_2 : \lambda\alpha_1$ könnte nur bei außergewöhnlich guten Aufnahmen für den beabsichtigten Zweck in Betracht kommen.

---

* Die Gleichung der auf diesen Schablonen dargestellten Debye-Scherrer-Kurven lautet:

$$\left(\frac{y}{R}\right)^2 = \frac{\mathrm{tg}^2 2\vartheta - \mathrm{tg}^2\left(\frac{x}{R}\right)}{1 + \mathrm{tg}^2\left(\frac{x}{R}\right)} = \left(\frac{\cos\frac{x}{R}}{\cos 2\vartheta}\right)^2 - 1.$$

x und y sind kartesische Koordinaten auf dem Film senkrecht bzw. parallel zu der Achse des Filmzylinders mit dem Nullpunkt im Strahlenaustritt, R der Kameraradius.

Die praktische Durchführung kann in verschiedener Weise erfolgen. Entweder zeichnen und extrapolieren wir in der oben geschilderten

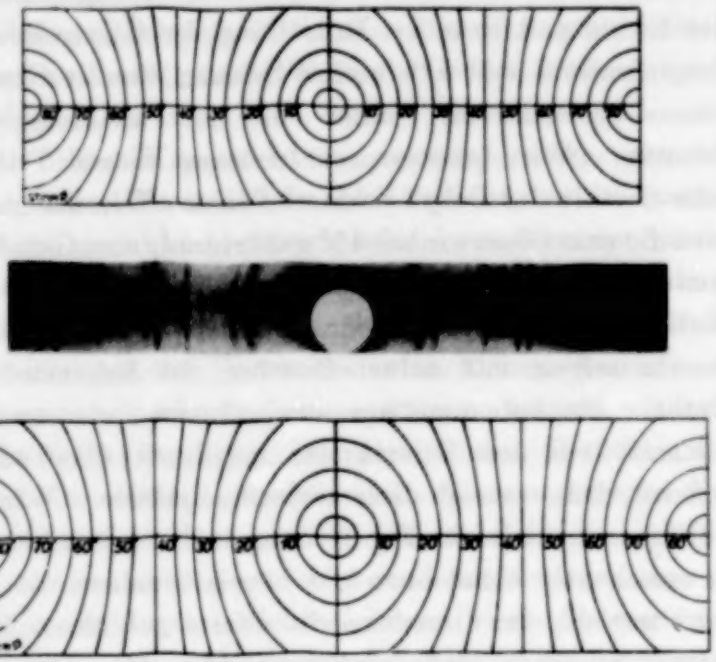


Fig. 9. „Eichung" einer Aufnahme unbekannter Herkunft.

Weise die Kurven der Kontrollquotienten $\frac{\sin^2 \vartheta}{\Sigma h^2}$, und zwar einzeln für die α- und die β-Linien; dann liefert das Verhältnis der Endordinaten den gesuchten Wert $\left(\frac{\lambda \alpha}{\lambda \beta}\right)^2$. Oder aber wir zeichnen nur diejenige Kurve, die

Tabelle 3.

Ordnungszahl	Element	$K\alpha$		$\lambda_{K\beta}$
		$\lambda_{K\alpha_2}$	$\lambda_{K\alpha_1}$	
24	Cr	1,001 70	1	0,910 54
25	Mn	1,001 90	1	0,908 78
26	Fe	1,002 04	1	0,907 30
27	Co	1,002 18	1	0,905 96
28	Ni	1,002 33	1	0,904 82
29	Cu	1,002 51	1	0,903 76
30	Zn	1,002 66	1	0,902 70
42	Mo	1,006 04	1	0,891 44
46	Pd	1,007 47	1	0,889 12
47	Ag	1,007 86	1	0,888 46

sich am genauesten ermitteln läßt, bestimmen aus ihrem Verlauf die Fehler der Linienlagen und können dann aus jedem beliebigen Paar α, β der korrigierten Glanzwinkel das gesuchte charakteristische Wellenlängen-

verhältnis finden. Ein dritter Weg, der besonders für linienarme Diagramme oft der einzig gangbare sein wird, ist folgender: Die $\frac{\sin^2\vartheta}{\Sigma h^2}$-Werte der in der Mehrzahl vorhandenen Linienart (α oder β) werden graphisch dargestellt und dann die zu der anderen Linienart (β oder α) gehörigen Kontrollquotienten auf den Ordinatenmaßstab der ersteren umgerechnet; der dazu nötige Faktor ist das Quadrat einer der Zahlen von Tabelle 3*, er ist durch Probieren so auszuwählen, daß sich die erste und die zweite Punktschar möglichst zwanglos zu einer Kurve ineinander ordnen**, womit dann auch die Natur der benutzten Strahlung erkannt ist. Die zuletzt genannte Methode ist auch in solchen Fällen anwendbar, in denen die Extrapolation zum Glanzwinkel 90° nicht mit Sicherheit möglich ist, sie führt dann immerhin noch zu rohen Werten für die Gitterkonstante.

12. Abschließend sei noch kurz auf die Kontrolle von Auswertungsrechnungen eingegangen. Nach dem Vorbilde der ersten einschlägigen Veröffentlichungen von Debye und Scherrer ist es schon ziemlich allgemein üblich, bei der Auswertung von Diagrammen kubischer Stoffe unter rechnerischer Berücksichtigung der Fehler den Zahlentafeln eine besondere Spalte beizugeben, die zu jedem (korrigierten) Glanzwinkel den zugehörigen Wert für die Gitterkonstante oder den Kontrollquotienten enthält. Nur wenn diese Zahlen keinen systematischen Gang aufweisen, ist es erlaubt, aus ihnen das endgültige Mittel zu bilden (natürlich unter Berücksichtigung des mit dem wachsenden Glanzwinkel stark wachsenden Gewichtes der Einzelwerte). Eine Durchsicht der Literatur läßt erkennen, daß selbst in manchen neuesten Arbeiten dieser Bedingung nicht völlig Genüge geleistet ist; in solchen Fällen lassen sich die Ergebnisse durch das hier entwickelte graphische Verfahren leicht kontrollieren und oft verbessern. Es muß auf Grund dieser Erfahrung dringend empfohlen werden, die Kontrollwerte nicht nur auszurechnen, sondern sie auch graphisch darzustellen (nach Abschnitt 7 gilt dies auch für die nichtkubischen Kristallsysteme), um eine sichere Beurteilung des Resultates zu ermöglichen.

Oppau, im November 1928.

---

* Ev. unter Benutzung von $\lambda K\alpha_m$.

** Ein analoges Verfahren ist sehr geeignet zur genauen Ermittlung des Verhältnisses der Gitterkonstanten zweier in Mischung aufgenommener Stoffe.

Über die Theorie der sensibilisierten Fluoreszenz.

Von **Antonio Carrelli** in Neapel.

(Eingegangen am 14. Dezember 1928.)

Mit Hilfe der Schrödingerschen Theorie wird eine Deutung für die Bevorzugung des Resonanzfalles bei der Übertragung von Anregungsenergie durch Stöße zweiter Art gegeben, wie sie in der sensibilisierten Fluoreszenz von Metalldampfgemischen beobachtet worden ist.

Das von Cario und Franck entdeckte Phänomen der sensibilisierten Fluoreszenz wird bekanntlich durch folgenden Energieübertragungsprozeß erklärt: Ein Atom der Sorte a (in allen bisherigen Versuchen Hg-Atome) wird durch Einstrahlung einer charakteristischen Resonanzlinie unter Aufnahme einer Energie $\Delta W^a = W_n^a - W_p^a$ in einen angeregten Zustand versetzt; erleidet es, ehe es die aufgenommene Energie unter Strahlung reemittiert, einen Zusammenstoß mit einem Atom der Sorte b (Tl, Ag, Na usw.), so kann die Energie durch einen „Stoß zweiter Art" teilweise in Bewegungsenergie der beiden Atome, teilweise in Anregungsenergie des Atoms b übergehen; dieser letztere Betrag wird dann später in Form einer für das Atom b charakteristischen Emissionslinie wieder ausgestrahlt. Voraussetzung für einen solchen Prozeß ist, daß das Atom b mindestens eine Anregungsstufe mit einer Anregungsenergie $\Delta W^b < \Delta W^a$ besitzt ($\Delta W^b = W_l^b - W_m^b$). Schon in seiner ersten Arbeit hat Cario die Vermutung ausgesprochen, daß die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung desto größer sein dürfte, je kleiner die Differenz $\Delta W^a - \Delta W^b$ oder je kleiner der bei dem Zusammenstoß in Bewegungsenergie zu verwandelnde Betrag ist. Die Richtigkeit dieser Annahme ist durch die Versuche von Beutler und Josephi über die sensibilisierte Fluoreszenz des Na-Dampfes aufs glänzendste bewiesen worden: Das Na-Atom besitzt eine ganze Reihe von Anregungszuständen, die der obigen Ungleichung genügen; es zeigte sich, daß durch Zusammenstöße mit angeregten Hg-Atomen weitaus am häufigsten derjenige unter ihnen hervorgerufen wird, dessen Energie mit dem der Hg-Resonanzlinie am nächsten übereinstimmt, und das, obwohl der betreffende Übergang aus dem Normalzustand „optisch verboten" ist, d. h. spontan nur mit äußerst kleiner Wahrscheinlichkeit vor sich geht.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, das Phänomen der sensibilisierten Fluoreszenz auf Grund der Quantenmechanik zu behandeln, in dem Bestreben, diese interessante Erscheinung der Resonanz bei Stoß-

prozessen zu erklären. Wir verfahren dabei nach der Methode, die Born verwandte, um zu einer Theorie der unelastischen Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen (Versuche von Franck und Hertz) zu gelangen. Wir nehmen ein Atom a an, das aus N_a Elektronen (mit den Koordinaten $x_1^a, y_1^a, z_1^a \dots x_N^a, y_N^a, z_N^a$), und ein Atom b, das aus N_b Elektronen aufgebaut ist.

Schrödingers Gleichung in bezug auf das Problem dieser beiden Atome wird folgende sein:

$$\sum_{s_a}^{N_a} \Delta u + \sum_{s_b}^{N_b} \Delta u + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - V)u = 0. \qquad (1)$$

Die Randbedingungen für u sind dieselben, die für das Schrödingersche Problem gelten. Die potentielle Funktion V, die in (1) zum Vorschein kommt, kann als aus drei Gliedern bestehend betrachtet werden; eins von diesen: V^a, hängt von der Stellung der Elektronen des Atoms a in bezug auf ihren Kern ab: $V^a = V^a(x_1^a \dots z_{N_a}^a)$, das andere, V^b, hängt von der Stellung der Elektronen des Atoms b ab: $V^b = V^b(x_1^b \dots z_{N_b}^b)$, und ein drittes Glied, V', hängt von den gegenseitigen Entfernungen der Elektronen der beiden Atome $V' = V'(x_1^a \dots z_{N_a}^a, x_1^b \dots z_{N_b}^b)$ ab. In V' wird offenbar die gegenseitige Entfernung der beiden Kerne zum Vorschein kommen, und folglich wird, wenn wir eine solche Entfernung als konstant annehmen, die Lösung, die wir für (1) erhalten werden, sich auf eine bestimmte gegenseitige Stellung der beiden Atome beziehen. Um das Problem (1) mit Hilfe der Methode von Born lösen zu können, werden wir in erster Linie annehmen müssen, daß V' bezüglich des Ausdruckes $V^a + V^b$ vernachlässigbar sei. In solcher Weise werden wir eine Lösung u^0 des Problems (1) finden können, indem wir annehmen, daß $u^0 = u_n^a u_m^b$, wo u_n^a, u_m^b Lösungen der beiden Gleichungen

$$\sum_{s_a}^{N_a} \Delta u_n^a + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_n^a - V^a)u_n^a = 0,$$

$$\sum_{s_b}^{n} \Delta u_m^b + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_m^b - V^b)u_m = 0$$

sind, und noch behaupten, daß

$$W = W_n^a + W_m^b$$

ist. Wir nehmen folglich an, daß $u = u^0 + u^1 + u^2 + \cdots$, und bestimmen u^1, u^2 usw. mit Hilfe von aufeinanderfolgenden Annäherungs-

rechnungen. In der Tat, wenn wir sie in die Formel (1) einsetzen, so entstehen folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
&\sum_{s_a} \Delta u^1 + \sum_{s_b} \Delta u^1 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_n^a + W_m^b - V^a - V^b)u^1 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} V' u^0,\\
&\sum_{s_a} \Delta u^2 + \sum_{s_b} \Delta u^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_n^a + W_m^b - V^a - V^b)u^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} V' u^{P_1},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\sum_{s_a} \Delta u^a + \sum_{s_b} \Delta u^a + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_n^a + W_m^b - V^a - V^b)u^a = \frac{8\pi^2 m}{h^2} V' u^{a-1}.
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Die Randbedingungen für diese Gleichungen sind wie gesagt diejenigen des Schrödingerschen Problems. Wir werden die Gleichung (2) lösen, indem wir u^a als Funktion der Eigenwerte des Atoms b (oder des Atoms a) entwickeln. Die Koeffizienten werden Funktionen der Koordinaten des Atoms a (oder des Atoms b) sein.

Wir wollen annehmen, daß

$$u^a = \sum_r f_r^a (x_1^a \dots x_{N_a}^a)\, u_r^b.$$

Dann entsteht durch Einsetzen in (2) folgendes:

$$\sum_r u_r^b \left\{ \sum_{s_a} \Delta f_r^a + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_n^a + W_m^b - W_r^b - V^a) f_r^a \right\} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} V' u^{a-1},$$

wenn wir berücksichtigen, daß

$$\sum_{s_b} \Delta u_r^b - \frac{8\pi^2 m}{h^2} u_r^b = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} W_r^b u_r^b;$$

durch Multiplizieren mit u_l^b und durch Integrieren in bezug auf $d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{N_b}$ ($d\tau_1 = dx_1^b\, dy_1^b\, dz_1^b$) auf Grund der Eigenschaft der Eigenwerte

$$\int \dots \int d\tau_1 \dots d\tau_{N_b}\, u_r^b u_m^b = \begin{cases} 0 & \text{für } r \neq m \\ 1 & r = m \end{cases}$$

wird die vorhergehende Gleichung in die folgende umgewandelt:

$$\sum_{s_a} \Delta f_l^a + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_n^a + W_m^b - W_l^b - V^a) f_l^a = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int \dots \int d\tau_1 \dots d\tau_{N_b}\, V' u^{a-1} u_l^b = F_l^a (x_1^a \dots z_{N_a}^a).$$

Und so haben wir eine Gleichung erhalten, wo nur Funktionen der Koordinaten der Elektronen des Atoms a auftreten.

Nun haben wir Gleichungen des Typus zu lösen.

$$\sum_{s_a} \Delta f_l^1 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_n^a + W_m^b - W_l^b - V^a) f_l^1 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int \cdots \int d\tau_1 \cdots d\tau_{N_b} V' u^0 u_l^b = F_l^1,$$

$$\sum_{s_a} \Delta f_l^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_n^a + W_m^b - W_l^b - V^a) f_l^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int \cdots \int d\tau_1 \cdots d\tau_{N_b} V' u' u_l^b = F_l^2,$$

. . . . . .

$$\sum_{s_a} \Delta f_l^a + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_n^a + W_m^b - W_l^b - V^a) f_l^a = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int \cdots \int d\tau_1 \cdots d\tau_{N_b} V' u^{a-1} u_l^b = F_l^a.$$

Wir werden diese Gleichungen durch die Entwicklung von f_l^a nach der Funktion der Eigenwerte des Atoms a lösen. Wir wollen annehmen, daß

$$f_l^a(x_1^a \ldots z_{N_a}^a) = \sum_q c_{lq}^a u_q^a$$

sei. Durch Einsetzen in (3) und unter Berücksichtigung, daß

$$\sum_{s_a} \Delta u_q^a - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V^a u_q^a = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} W_q^a u_q^a$$

ist, entsteht folgende Gleichung:

$$\sum_q \{c_{lq}^a (W_n^a - W_m^b + W_l^b - W_q^a) u_q^a\} = F_l^a.$$

Multiplizieren wir mit $u_p^a d\tau_1 \ldots d\tau_{N_a}$ und integrieren, so bekommen wir folgende Gleichung:

$$c_{lp}^a (W_n^a - W_m^b + W_l^b - W_p^a) = \int \cdots \int d\tau_1 \cdots d\tau_{N_a} F_l^a u_p^a = \int \cdots \int \cdots \int d\tau_1 \cdots d\tau_{N_b} d\tau_1 \cdots d\tau_{N_a} V' u^{a-1} u_l^b u_p^a.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung hängt nicht mehr von den Veränderlichen $x_1^a \ldots z_{N_a}^a$, $x_1^b \ldots z_{N_b}^b$ ab; sie wird von der gegenseitigen Entfernung beider Atome abhängen, aber für das von uns betrachtete Problem hat das keine Bedeutung. Somit können wir die Quantität c_{lp}^a und f_l^a und folglich u^a bestimmen, wenn das vom Atom a abgegebene Quantum dem-

jenigen des Atoms b nicht vollkommen gleich ist: Wenn wir aus unseren Betrachtungen den Fall der Resonanz

$$W_n^a - W_p^a - (W_m^b - W_l^b) = 0$$

ausschließen und wenn wir annehmen, daß

$$\int \dots \int \dots \int d\tau_1 \dots d\tau_{N_a} d\tau_1 \dots d\tau_{N_b} V' u^{a-1} u_l^b u_p^a = K_{lp}^a,$$

so bekommen wir folgendes:

$$c_{lp}^a = \frac{K_{lp}^a}{W_n^a - W_p^a - (W_l^b - W_m^b)},$$

$$f_l^a = \sum_p \frac{K_{lp}^a u_p^a}{W_n^a - W_p^a - (W_l^b - W_m^b)},$$

$$u^a = \sum_l \sum_p \frac{K_{lp}^a u_p^a u_l^b}{W_n^a - W_p^a - (W_l^b - W_m^b)}.$$

Wir betrachten nun die Lösung, die wir erhalten haben, besonders für den Fall der sensibilisierten Fluoreszenz. Wir nehmen also an, daß der Normalzustand des Atoms a der Zustand p und daß der Zustand n der Erregungszustand sei, in dem sich das Atom infolge von Absorption der einfallenden Strahlung von der Frequenz $\nu = \frac{W_n^a - W_p^a}{h}$ befindet, daß der Normalzustand des Atoms b der Zustand m sei, und daß außerdem dieses Atom eine bestimmte Zahl stationärer Zustände l habe, für die die Ungleichheit existiere

$$W_n^a - W_p^a > W_l^b - W_m^b$$

und die von dem Quantum erregt werden können, das beim Übergang des Atoms a aus dem Zustand n in den Zustand p frei wird. Wenn keine Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen $V' = 0$ bestünde, so würde die Lösung des Problems durch $u^0 = u_n^a u_m^b$ gegeben sein; mittels der Wechselwirkung aber gibt es eine andere Größe für u; beschränken wir uns auf die erste Annäherungsrechnung, wie oben gesagt worden ist, so reduziert sich die Summe in bezug auf p auf ein einziges Glied, und so haben wir folgendes:

$$u = u^0 + u' = u_n^a u_m^b + \sum_l \frac{K_{lp}}{W_n^a - W_p^a - (W_l^b - W_m^b)} u_p^a u_l^a.$$

Das heißt, daß mittels der Wechselwirkung der Zustand p des Atoms a und die Zustände l des Atoms b in Erscheinung treten, wobei folgende Übergänge n vorkommen:

$$a: n \to p, \quad b: m \to l;$$

und von allen Übergängen wird derjenige der wahrscheinlichste sein, dessen Koeffizient, durch

$$\frac{K_{lp}}{W_n^a - W_p^a - (W_l^b - W_m^b)} = A_{np,\,ml}$$

gegeben, der größte ist. Nun sahen wir schon, daß K_{np} als eine Funktion der Entfernung resultiert, in der sich die Atome befinden; bei Gleichheit der Entfernungen ist es auch eine Funktion der verschiedenen Zustände l. Außer dieser Abhängigkeit aber ist der Koeffizient A auch von dem Ausdruck abhängig, der im Nenner steht, und der Übergang $m \to l$, $n \to p$ ist desto wahrscheinlicher, je kleiner der Wert der Differenz $W_n^a - W_p^a - (W_l^b - W_m^b)$ ist, in Übereinstimmung mit den von Beutler und Josephi erhaltenen experimentellen Ergebnissen.

Zur Suszeptibilität und Widerstandsänderung der Metalle im Magnetfeld.

Von **F. Bloch** in Zürich.

(Eingegangen am 15. Dezember 1928.)

Unter der kürzlich für die elektrische Leitung verwendeten Vorstellung, daß die Leitungselektronen der Metalle sich nicht frei, sondern in einem periodischen Kraftfeld bewegen, wird deren paramagnetisches Verhalten untersucht. — Ferner wird gezeigt, daß sich die normale Widerstandsänderung der Metalle im Magnetfeld auch nach ihrer Größenordnung verstehen läßt, wenn man neben dem von Sommerfeld untersuchten Einfluß der Lorentzkraft den hier überwiegenden der Spinorientierung mitberücksichtigt.

§ 1. Die magnetische Suszeptibilität des Elektronengases. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus der Alkalien und seine Größe konnten von Pauli* unter der Annahme erklärt werden, daß jedes Atom sein Valenzelektron als Leitungselektron freigibt und dieses sich kräftefrei im Metallinnern bewegt.

Wir wollen zunächst die Suszeptibilität des Fermigases der Elektronen auf einfache Weise herleiten, ohne eine besondere Annahme über das Kraftfeld zu machen, in dem sie sich befinden. Dabei wollen wir annehmen, daß ein äußeres noch so schwaches Magnetfeld die Wirkung hat, das magnetische Eigenmoment eines Elektrons von der Größe

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc}$$

eines Bohrschen Magnetons entweder parallel oder antiparallel zu orientieren, indem wir von einer allfälligen Wechselwirkung zwischen Spin- und Bahnmoment absehen. Nun sei s ein möglicher stationärer Zustand (Zelle) eines Elektrons, solange man vom Spin absieht, und E_s die zugehörige Energie. Nach dem Pauliprinzip können sich in ihm nur kein, ein oder zwei Elektronen befinden, das letztere dann, wenn sich ihre magnetischen Momente gerade kompensieren.

Nach Fermi ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Elektron im Zustand s zu finden,

$$f(E_s + \mu_0 H) = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{E_s \mp \mu_0 H}{kT}} + 1}, \qquad (1)$$

wobei das obere Zeichen für die parallel, das untere für die antiparallel orientierten Elektronen gilt und H die Stärke des Magnetfeldes bedeutet.

* W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

Das mittlere, von den im Zustand s befindlichen Elektronen herrührende magnetische Moment, ist also

$$\bar{\mu}_s = \mu_0 [f(E_s - \mu_0 H) - f(E_s + \mu_0 H)].$$

Der Parameter α (vgl. § 2) ändert sich erst quadratisch in H; entwickeln wir daher $\bar{\mu}_s$ nach Potenzen von H, indem wir nach dem ersten Gliede abbrechen, so wird mit Benutzung von (1)

$$\bar{\mu}_s = -2\mu_0^2 H f'(E_s) \quad \frac{2\mu_0^2 H}{kT} \quad \frac{e^{\alpha + \frac{E_s}{kT}}}{(e^{\alpha + \frac{E_s}{kT}} + 1)^2} = \frac{2\mu_0^2 H}{kT} f(E_s)[1 - f(E_s)]. \quad (2)$$

Ist α positiv und sehr groß, wie dies beim nicht entarteten Gas der Fall ist, so geht (2) über in

$$\mu_s = \frac{2\mu_0^2 H}{kT} f(E_s), \quad (2a)$$

und daraus folgt in bekannter Weise das Curiesche Gesetz für die Suszeptibilität

$$\chi(T) = \frac{N}{V} \frac{\mu_0^2}{kT}. \quad (3a)$$

Die gleiche Rolle wie in (2a) der Faktor $f(E_s)$, d. i. die Wahrscheinlichkeit dafür, ohne Magnetfeld im Zustand s ein Elektron anzutreffen, spielt in (2) der Ausdruck $f(E_s)[1 - f(E_s)]$. Er stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, im Zustand s ein und nur ein Elektron anzutreffen, und an Stelle von (3a) tritt

$$\chi(T) = \frac{N^*(T)}{V} \frac{\mu_0^2}{kT}, \quad (3)$$

wo

$$N^*(T) = 2 \sum_s f(E_s)[1 - f(E_s)], \quad (4)$$

nun aber nicht die Gesamtzahl der Elektronen bedeutet, sondern die mittlere Zahl derer, die ohne Magnetfeld allein in ihrer Zelle sitzen.

Das Einzige, was wir zu ihrer Berechnung brauchen, ist die Zahl $Z(E)$ der stationären Zustände, deren Energie zwischen dem Minimalwert E_0 und $E_0 + E$ liegt. Dann folgt nämlich

$$N^*(T) = 2 \cdot \int_0^\infty f(E)[1 - f(E)] \frac{dZ}{dE} dE = -2kT \int_0^\infty \frac{df}{dE} \frac{dZ}{dE} dE$$

$$= 2kT \left[\int_0^\infty f \frac{d^2 Z}{dE^2} dE + \left(f \frac{dZ}{dE} \right)_{E=0} \right],$$

wenn $f \frac{dZ}{dE}$ für $E = \infty$ verschwindet. Mithin nach (3)

$$\chi(T) = 2\mu_0^2 \left[\int_0^\infty f \frac{d^2 Z}{dE^2} dE + \left(f \frac{dZ}{dE} \right)_{E=0} \right]. \quad (3b)$$

Beim entarteten Gas ist die Größe α in (2) negativ und dem Betrage nach sehr groß. Sei

$$-\alpha = \frac{\bar{E}}{kT},$$

so folgt aus (2)

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E-\bar{E}}{kT}} + 1}.$$

Für $T = 0$ ist dies in bekannter Weise eine Treppenfunktion, die an der Stelle $E = \bar{E}$ die Sprungstelle hat, und die Energie $\bar{E}$ ist so zu bestimmen, daß gerade alle Elektronen in den Zellen niedrigerer Energie Platz finden. Man erhält so aus (3b) für den Wert der Suszeptibilität am absoluten Nullpunkt

$$\chi(0) = \frac{2\mu_0^2}{V}\left(\frac{dZ}{dE}\right)_{E=\bar{E}}. \tag{5}$$

Bei der kräftefreien Bewegung ist bekanntlich

$$Z(E) = \frac{4\pi}{3}\frac{V}{h^3}(2mE)^{3/2}; \quad \bar{E} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}$$

und daraus folgt nach (5) der Paulische Wert für $\chi(0)$. Natürlich kann man von dem Wert (5) für χ ausgehend eine nach Potenzen von T fortschreitende Reihe angeben, indem man die von Sommerfeld* für irgend eine Funktion $\varphi(E)$ angegebene Formel verwendet:

$$\int_0^\infty f\frac{d\varphi}{dE}dE = \varphi(\bar{E}) + 2\sum_{n=1}^{\infty} c_{2n}(kT)^{2n}\left(\frac{d^{2n}\varphi}{dE^{2n}}\right)_{E=\bar{E}} \tag{6}$$

$$c_\nu = 1 - \frac{1}{2^\nu} + \frac{1}{3^\nu} - \frac{1}{4^\nu} + \ldots$$

Man erhält so

$$\chi(T) = \frac{2\mu_0^2}{V}\left[\left(\frac{dZ}{dE}\right)_{E=E} + 2\sum_{n=1}^{\infty} c_{2n}(kT)^{2n}\left(\frac{d^{2n+1}Z}{dE^{2n+1}}\right)_{E=\bar{E}}\right]. \tag{3c}$$

Geht man hier wie in der Berechnung von $\bar{E}$ bis zur zweiten Potenz von T, so erhält man für die kräftefreie Bewegung

$$\chi = \mu_0^2\left\{12\left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\frac{m}{h^2} - \frac{64\pi^4}{9}\frac{Vm^3k^2}{Nh^6}T^2\right\},$$

d. h. die Suszeptibilität ist in erster Näherung konstant und nimmt in zweiter proportional T^2 ab. (Von Sucksmith** ist im Gegenteil ein An-

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 47, 10, 1928.
** W. Sucksmith, Phil. Mag. 2, 21, 1926.

wachsen mit T beobachtet worden, für das aber demnach andere Ursachen verantwortlich gemacht werden müssen.)

Wir wollen nun das Verhalten der Suszeptibilität für den Fall untersuchen, daß man sich die Leitungselektronen nicht mehr als völlig frei, sondern in einem periodischen Kraftfeld vorstellt, wie wir dies kürzlich beim Problem der elektrischen Leitfähigkeit getan haben*. Denkt man sich das Potential zunächst konstant, und läßt dann die die einzelnen Atome des Gitters darstellenden Potentialmulden immer steiler werden, so erhält man einen stetigen Übergang von der kräftefreien Bewegung zu der um isolierte Atome. Die zu den verschiedenen stationären Zuständen gehörigen Energieniveaus werden dabei stetig von den bei hinreichend groß gewähltem Kristallstück beliebig nahe beieinander liegenden der kräftefreien Translation zu den weit voneinander getrennten der isolierten Atome übergehen, indem sich je $A\lambda$ zu einer immer engeren Gruppe zusammenschließen und schließlich in eines der Energieniveaus des Atoms zusammenfallen. Dabei bedeutet λ dessen Multiplizität, A die Zahl der im Kristallstück vorhandenen Atome.

Im Falle bereits nahezu isolierter Atome haben wir gezeigt, daß man sämtliche sich zu einem einfachen Energiewert E_1 des isolierten Atoms zusammenschließenden Energieniveaus erhält, wenn man in der Formel

$$E(klm) = E_1 + \gamma - 2\beta\left(\cos\frac{2\pi k}{G} + \cos\frac{2\pi l}{G} + \cos\frac{2\pi m}{G}\right) \quad (7)$$

den ganzen Zahlen klm unabhängig Werte von $-\frac{G}{2}$ bis $+\frac{G}{2}$ erteilt. G ist eine große gerade Zahl und gibt an, wieviel Atome längs jeder Kante unseres würfelförmig gedachten Kristallstückes liegen, d. h. es ist $G^3 = A$. γ ist eine durch die elektrostatische Wirkung der Nachbaratome zu E_1 tretende Zusatzenergie und β eine für die Häufigkeit des Platzwechsels der Elektronen nach Nachbarmulden charakteristische Energie, die die Breite der durch (7) gegebenen Gruppe von Energieniveaus angibt. Wir wollen nun annehmen, daß E_1 der tiefste Energiewert des Atoms ist, und daß die höherliegenden bei normalen Temperaturen noch nicht merklich angeregt sind. Dann ist es leicht, sich ein qualitatives Bild über den Temperaturverlauf der Suszeptibilität zu machen, wenn die Energiewerte ohne äußeres Magnetfeld durch (7) gegeben sind.

* ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

Zunächst wollen wir nach (5) die Größenordnung des Wertes $\chi(0)$ abschätzen. Sei

$$P = -\left(\cos\frac{2\pi k}{G} + \cos\frac{2\pi l}{G} + \cos\frac{2\pi m}{G}\right),$$

so gilt nach (7)

$$\frac{dZ}{dE} = \frac{dZ}{dP}\frac{dP}{dE} = \frac{dZ}{dP}\frac{1}{2\beta}.$$

dZ ist die Zahl der Punkte mit ganzzahligen Koordinaten, die im klm-Raum zwischen den Flächen $P = P_0 = \text{const.}$ und $P = P_0 + dP$ liegen und mithin proportional $G^3 = A$, d. h. es gilt

$$\left(\frac{dZ}{dE}\right)_{E=\bar{E}} = K\frac{A}{\beta},$$

wo K im allgemeinen eine reine Zahl von der Größenordnung 1 ist, also nach (5)

$$\chi(0) = K\frac{2\mu_0^2}{V}\frac{A}{\beta}.$$

Oder wenn wir mit

$$n = \frac{N}{A} \tag{8}$$

die Zahl der Leitungselektronen pro Atom bezeichnen:

$$\chi(0) = K\frac{2\mu_0^2}{n\beta}\frac{N}{V}. \tag{9}$$

Nun wollen wir den Verlauf von χ für hohe Temperaturen untersuchen, d. h. für den Fall, daß

$$kT \gg 2\beta.$$

Dann wird nach (2) und (7) die Verteilungsfunktion $f(E_{klm})$ unabhängig von den Quantenzahlen klm. Nennen wir diesen konstanten Wert $f(E_{klm}) = f$, so sieht man aus der Bedingung

$$2\sum_{klm} f(E_{klm}) = 2\sum_{klm} f = 2Af = N,$$

daß $f = \frac{N}{2A}$ auch unabhängig von der Temperatur wird. Nach (4) gilt nun mit Verwendung von (8):

$$N^* = 2\sum_{klm} f[1-f] = 2A\cdot\frac{N}{2A}\left[1-\frac{N}{2A}\right] = N\left[1-\frac{n}{2}\right],$$

also für die Suszeptibilität nach (3):

$$\chi(T) = \frac{N}{V}\frac{\mu_0^2}{kT}\left[1-\frac{n}{2}\right], \tag{10}$$

d. h. das Curiesche Gesetz.

Der hier im Gegensatz zu (3a) auftretende Faktor $\left[1 - \frac{n}{2}\right]$ rührt davon her, daß so gerechnet wurde, als ob jede mit der Fermistatistik verträgliche Verteilung der Elektronen auf die Zellen gleichwahrscheinlich wäre. Nun kann man im Falle isolierter Atome die Zellen so interpretieren, daß jede von ihnen die Bewegung um ein bestimmtes, durch die Zahlen k, l, m numeriertes Atom darstellt. Im Falle eines Leitungselektrons pro Atom, d. h. $n = 1$, haben wir also so gerechnet, als ob es ebenso wahrscheinlich wäre, an einem Atom ein wie zwei Elektronen zu finden. In Wirklichkeit wird die elektrostatische Wechselwirkung dafür sorgen, daß der letztere Fall infolge seiner höheren Energie viel seltener ist als der erstere, und man im Gegenteil nahezu mit Sicherheit in jeder Zelle ein und nur ein Elektron antreffen wird. Dann hat man aber in (3) für N^*: N zu setzen; offenbar ist es demnach wesentlich, beim Übergang vom festen Metall zum Dampf (isolierte Atome) die Wechselwirkung der Elektronen, die bisher vernachlässigt wurde, mit zu berücksichtigen.

Unser Modell behauptet also nach (9) und (10) folgenden Temperaturverlauf von χ. Solange

$$T > T_0 = \frac{2\beta}{k}$$

gilt das Curiesche Gesetz. Für $T = T_0$ hat die Suszeptibilität die Größenordnung

$$\chi(T_0) \sim \frac{\mu_0^2}{\beta} \frac{N}{V} \tag{9a}$$

und behält diese nach (9) bei bis zum absoluten Nullpunkt.

Der wesentliche Unterschied gegenüber den Alkalien liegt darin, daß bei hinreichend tiefen Mulden die Energie β beliebig klein werden kann; bei den Alkalien, wo die Elektronen als nahezu frei betrachtet werden können, ist β von der Größenordnung der Ionisationsarbeit und dann entsprechen die Werte (9) und (9a) den beobachteten Werten. Indessen scheint es auch Stoffe zu geben, bei denen β wesentlich kleiner wird; in unserer früheren Arbeit (l. c.) haben wir gezeigt, daß der von den Elektronen herrührende Anteil an der spezifischen Wärme des Metalls in seinem Temperaturverlauf ebenfalls durch die Energie β charakterisiert ist. Es zeigt sich nämlich, daß er in der Nähe der Temperatur T_0 ein Maximum von der Größenordnung R der Gaskonstanten aufweist und ein solches scheint tatsächlich bei einigen Stoffen beobachtet zu sein*

* F. Simon, Berl. Ber. 1926, S. 477.

Beim grauen Zinn z. B. wäre $T_0 \simeq 70$ und wir müßten hier nach (9a) für χ einen Wert erwarten, der etwa 100 mal größer wäre, als bei den Alkalien, wo $T_0 \backsimeq 10^4$, nämlich gleich der Temperatur, bei der sich der Übergang vom entarteten zum nicht entarteten Gas vollzieht. Sollte das Experiment gegen den von uns skizzierten Temperaturverlauf von χ sprechen, so müßte auch nach einer anderen Erklärung für die Anomalien in der spezifischen Wärme gesucht werden*.

Um nähere Aussagen über den Temperaturverlauf von χ zu machen, insbesondere darüber, ob bei tiefen Temperaturen eine Abnahme mit T^2, wie bei der kräftefreien Bewegung, oder eine Zunahme erfolgt, ist nach (3c) u. a. die Kenntnis der höheren Ableitungen von $Z(E)$ erforderlich, d. h. von Modellfeinheiten, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen.

§ 2. Die Widerstandsänderung im Magnetfeld. Die Beeinflussung des Widerstandes im Magnetfeld durch die auf die Elektronen wirkende Lorentzkraft ist von Sommerfeld** (l. c.) untersucht worden und es hat sich gezeigt, daß daraus zwar auch das von der Erfahrung bestätigte Gesetz

$$\frac{\Delta W}{W_0} = B H^2$$

folgt, jedoch mit einem Faktor B, der 10^4 mal kleiner ist, als der experimentelle Wert. Wir wollen im folgenden zeigen, daß man die richtige Größenordnung bekommt, wenn man die Spinorientierung berücksichtigt, so daß ihr gegenüber die Lorenzkraft vernachlässigt werden kann.

Die folgende Rechnung geschieht unter Zugrundelegung des von uns (l. c.) verwendeten Modells. Danach kommt der elektrische Widerstand dadurch zustande, daß zwischen den Elektronen- und den elastischen Wellen des Gitters ein Energie- und Impulsaustausch stattfindet. Führt man an Stelle der eben benutzten Quantenzahlen k, l, m die Größen

$$\xi = \frac{2\pi k}{G} \qquad \eta = \frac{2\pi l}{G} \qquad \zeta = \frac{2\pi m}{G} \qquad \varrho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$$

ein, so konnten wir zeigen, daß bei einer Temperatur T, die groß ist gegen die charakteristische Temperatur des Metalls und bei Anwesenheit eines Feldes von der Stärke F in der x-Richtung die Verteilungsfunktion der Elektronen gegeben ist durch

$$f(\xi\,\eta\,\zeta) = f_0(\xi\,\eta\,\zeta) - C\,\xi\,\varphi(\varrho)\frac{df_0}{d\varrho}. \qquad (11)$$

* Die Tatsache, daß Diamant bei Zimmertemperatur diamagnetisch ist, scheint z. B. dafür zu sprechen, daß bei der [vgl. Simon (l. c.)] bei $T = 1070$ gefundenen Anomalie andere Gründe mitspielen, da sonst der Paramagnetismus überwiegen müßte.

** Vgl. Formel (77a) l. c.

wo

$$f_0(\xi\,\eta\,\zeta) = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{E(\xi\eta\zeta)}{kT}} + 1} \tag{12}$$

die Verteilung bei Abwesenheit eines Feldes und C eine Konstante bedeutet, die unter anderem proportional ist zu $\frac{F}{T}$. Für die Funktion $\varphi(\varrho)$ hatten wir* angegeben:

$$\varphi(\varrho) = \varrho^2,$$

doch war dies unter stark vereinfachenden Annahmen hergeleitet und diente lediglich dazu, die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit abzuschätzen. Wir wollen hier hiervon keinen Gebrauch machen und im Gegenteil sehen, was sich über $\varphi(\varrho)$ aus der Widerstandsänderung aussagen läßt.

Für die Energie wurde bei der Herleitung von (11) der Ansatz gemacht

$$E(\xi\,\eta\,\zeta) = \omega(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \omega\,\varrho^2 \tag{13}$$

und dementsprechend für den zum Zustand ξ, η, ζ gehörigen mittleren Impuls in der x-Richtung

$$p_x = \tau\,\xi.$$

Für den gesamten, beim Feld F in der x-Richtung fließenden Strom pro Volumeneinheit erhält man dann nach (11) den Ausdruck

$$J = -2D \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int \xi^2 \varphi(\varrho)\frac{df_0}{d\varrho}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = -\frac{8\pi D}{3}\int_0^{\infty} \varrho^4 \varphi(\varrho)\frac{df_0}{d\varrho}\,d\varrho, \tag{14}$$

wo

$$D = \frac{C}{V}\,\frac{G^3}{8\pi^3}\,\frac{e\tau}{m} \tag{15}$$

und die Integration über den $\xi\,\eta\,\zeta$-Raum durch Einführung eines Polarkoordinatensystems mit Achse in der ξ-Richtung in eine solche über ϱ allein ersetzt wurde.

Nehmen wir an, daß für $\varrho = 0$: $\varrho^4\varphi(\varrho)$ und für $\varrho = \infty$: $\frac{\varrho^4\varphi(\varrho)}{e^{\frac{\varrho^2}{kT}}}$ verschwinden, so wird aus (14)

$$J = \frac{8\pi D}{3}\int_0^{\infty} f_0 \frac{d}{d\varrho}\left[\varrho^4\varphi(\varrho)\right] d\varrho. \tag{14a}$$

* Formel (83), l. c.

In der Ableitung der Formel (14a) wurde der Elektronenspin noch nicht eingeführt [bis auf den Gewichtsfaktor 2 in (14)]. Sie bleibt aber auch dann unverändert bestehen, wenn man nur annimmt, daß bei den Wechselwirkungsprozessen zwischen Elektronen und Gitter die Spinorientierung der ersteren sich nur selten ändert. Diese Annahme ist wohl deshalb gerechtfertigt, weil die magnetische Wechselwirkungsenergie klein ist gegen die elektrostatische, wie sie bei der Herleitung von (14a) verwendet wurde. Dann lautet nämlich die Bedingung für das thermische Gleichgewicht so, daß sowohl die Elektronen der einen, wie die der anderen Spinorientierung für sich im Gleichgewicht mit dem Gitter sind.

Besteht daher außer dem elektrischen noch ein magnetisches Feld von der Stärke H, so wird unter Verwendung von (12) und (13) aus (14a):

$$J = \frac{4\pi D}{3}\int_0^\infty \frac{d}{d\varrho}[\varrho^4 \varphi(\varrho)]\left(\frac{1}{e^{\alpha+\frac{\omega\varrho^2+\mu_0 H}{kT}}+1}+\frac{1}{e^{\alpha+\frac{\omega\varrho^2-\mu_0 H}{kT}}+1}\right)d\varrho \quad (16)$$

Sei nun

$$\omega\varrho^2 = E; \qquad \varphi(\varrho) = \psi(E); \qquad \mu_0 H = \varepsilon,$$

so wird

$$J = \frac{4\pi D}{3\omega^2}\int_0^\infty \frac{d}{dE}[E^2\psi(E)]\left(\frac{1}{e^{\alpha+\frac{E+\varepsilon}{kT}}+1}+\frac{1}{e^{\alpha+\frac{E-\varepsilon}{kT}}+1}\right)dE. \quad (16a)$$

Dies liefert unter Benutzung der Sommerfeldschen Formel (6)

$$J = \frac{4\pi D}{3\omega^2}\Big\{(\bar{E}-\varepsilon)^2\psi(\bar{E}-\varepsilon)+(\bar{E}+\varepsilon)^2\psi(\bar{E}+\varepsilon)$$
$$+ 2c_2(kT)^2\left[\frac{d^2}{dE^2}[E^2\psi(E)]_{E=\bar{E}-\varepsilon}+\frac{d^2}{dE^2}[E^2\psi(E)]_{E=\bar{E}+\varepsilon}\right]+\cdots\Big\} \quad (17)$$

Wir wollen nun für J eine sowohl nach geraden Potenzen von kT wie von ε fortschreitende Reihenentwicklung angeben, indem wir bis zu den Gliedern der Ordnung $\left(\frac{kT}{\omega}\right)^2$ und $\left(\frac{\varepsilon}{\omega}\right)^2$ fortschreiten und ihre höheren Potenzen und Produkte vernachlässigen. Dann wird aus (17)

$$J = \frac{8\pi D}{3\omega^2}\left\{\bar{E}^2\psi(\bar{E})+\left[2c_2(kT)^2+\frac{\varepsilon^2}{2}\right]\frac{d^2}{dE^2}[E^2\psi(E)]_{E=\bar{E}}\right\}. \quad (17a)$$

$\overline{E} = -\alpha kT$ hängt selbst von ε ab, und zwar ist es dadurch bestimmt, daß für die Gesamtzahl der Elektronen gilt:

$$N = \frac{G^3}{8\pi^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int\int\left(\frac{1}{e^{\alpha+\frac{E+\varepsilon}{kT}}+1}+\frac{1}{e^{\alpha+\frac{E-\varepsilon}{kT}}+1}\right)d\xi\,d\eta\,d\zeta$$

$$= \frac{G^3}{4\pi^2(\omega)^{3/2}}\left(\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{E}\,dE}{e^{\alpha+\frac{E+\varepsilon}{kT}}+1}+\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{E}\,dE}{e^{\alpha+\frac{E-\varepsilon}{kT}}+1}\right)$$

Dies liefert wieder unter Benutzung von (6):

$$N = \frac{G^3}{3\pi^2}\left(\frac{\overline{E}}{\omega}\right)^{3/2}\left\{1+\frac{3}{4\overline{E}^2}\left[2c_2(kT)^2+\frac{\varepsilon^2}{2}\right]\right\}$$

Daraus in erster und zweiter Näherung:

$$\overline{E} = \omega\left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{2/3}$$

bzw.

$$\overline{E} = \omega\left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{2/3}-\left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{-2/3}\frac{1}{2\omega}\left[2c_2(kT)^2+\frac{\varepsilon^2}{2}\right]$$

Also aus (17a)

$$J = \frac{8\pi D}{3}\left\{\omega^3\left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{4/3}\psi\left[\omega\left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{2/3}\right]+\left[2c_2(kT)^2+\frac{\varepsilon^2}{2}\right]\right.$$

$$\left.\left[\frac{d^2}{dE^2}[E^2\psi(E)]-\left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{-2/3}\frac{1}{2\omega}\frac{d}{dE}[E^2\psi(E)]\right]\right\}_{E=\omega\left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{2/3}} \quad (18)$$

Sei nun J_0 der Strom ohne Magnetfeld, den man erhält, wenn man in (18) $\varepsilon = 0$ setzt, so wird:

$$\frac{J-J_0}{J_0} = \frac{\Delta J}{J_0} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = -\frac{\Delta W}{W_0} \quad (19)$$

gleich der relativen Zunahme der Leitfähigkeit σ und der relativen Abnahme des Widerstandes $W = \frac{1}{\sigma}$.

Man erhält so in unserer Näherung:

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon}{\omega}\right)^2\left[\frac{\left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{-2/3}\frac{1}{2\omega}\frac{d}{dE}[E^2\psi(E)]-\frac{d^2}{dE^2}[E^2\psi(E)]}{\left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{4/3}\psi(E)}\right]_{E=\omega\left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{2/3}}$$

Gehen wir wieder zu unserer alten Bezeichnungsweise (17) zurück, indem wir einen kritischen Radius im $\xi\eta\zeta$-Raum

$$\varrho_0 = \left(\frac{3\pi^2 N}{G^3}\right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3} \tag{20}$$

nach (8) einführen, so wird:

$$\frac{\Delta W}{W} = B H^2 \tag{21}$$

mit

$$B = \frac{1}{8}\left(\frac{\mu_0}{\omega}\right)^2 \frac{1}{\varrho_0^6 \varphi(\varrho_0)} \left[\frac{2}{\varrho}\frac{d}{d\varrho}[\varrho^4 \varphi(\varrho)] - \frac{d^2}{d\varrho^2}[\varrho^4 \varphi(\varrho)]\right]_{\varrho=\varrho_0}$$

Da nach (20) ϱ_0 eine reine Zahl von der Größenordnung 1 ist, wird man dasselbe auch von dem von ϱ_0 abhängigen Teil des Koeffizienten B erwarten. Über sein Vorzeichen kann erst eine genauere Bestimmung der Funktion $\varphi(\varrho)$ Aufschluß geben; das ist im wesentlichen die Aufgabe, die mittlere freie Weglänge der Elektronen als Funktion der Geschwindigkeit anzugeben, und kann erst gelöst werden, wenn nähere Angaben über das im Innern der Metalle herrschende Kraftfeld gemacht werden*.

Die Größenordnung von B wird also im wesentlichen durch den Ausdruck $\left(\frac{\mu_0}{\omega}\right)$ gegeben. ω ist eine Energie von der Größenordnung der Nullpunktsenergie der Elektronen. Diese beträgt aber bei Metallen mit flachen Mulden, wie sie jedenfalls bei den normalen Leitern Au, Cu, Pt usw., bei denen das Gesetz (21) beobachtet ist, vorliegen, einige Volt, d. h. in absoluten Einheiten $\omega \sim 10^{-12}$; ferner ist $\mu_0 \sim 10^{-19}$ und es wird

$$B \sim \left(\frac{\mu_0}{\omega}\right)^2 \sim 10^{-14}$$

in Übereinstimmung mit dem Experiment**.

Der Effekt ist bis heute erst in der transversalen Anordnung gemessen, bei der Strom und Magnetfeld senkrecht stehen, doch müßte er

---

* Daß die von uns (l. c.) angegebene Funktion $\varphi(\varrho) = \varrho^2$ nicht richtig sein kann, geht daraus hervor, daß sie den Koeffizienten B mit dem negativen Vorzeichen liefern würde. — W. V. Houston, ZS. f. Phys. 48, 449, 1928, hat eine Formel für die freie Weglänge angegeben, die von der Größe seiner, den Radius der abschirmenden Edelgasschale darstellenden Länge b abhängt. Man erhält danach für B das positive Vorzeichen, wenn man für b den durchaus möglichen Wert: $b = 0{,}9\,\frac{a}{2\pi}$ annimmt, wo a den Abstand benachbarter Gitteratome bezeichnet. Immerhin ist nicht einzusehen, warum es nicht auch Metalle gibt, bei denen der Effekt mit dem negativen Vorzeichen auftritt.

** Vgl. Bädecker, Sammlung Wissenschaft, S. 113.

nach der obigen Ableitung unabhängig von ihrer gegenseitigen Orientierung sein, während die von Sommerfeld berücksichtigte, um etwa vier Zehnerpotenzen geringere Wirkung der Lorentzkraft wesentlich davon abhängt*. Was die Temperaturabhängigkeit des Effektes anbelangt, so ist zu bemerken, daß unsere temperaturunabhängige Formel (21) nur gilt, solange $T \gg \Theta$, wenn Θ die charakteristische Temperatur des Metalls bedeutet. Auch bei Sommerfeld ist dies der Fall**, solange $T \gg \Theta$, da dann nach Ausweis der Leitfähigkeit die freie Weglänge l proportional $\frac{1}{T}$ ist. Experimentell ist gefunden, daß der Koeffizient B für sinkende Temperatur stark zunimmt. Dies muß mit der von der elektrischen Leitung her bekannten Tatsache zusammenhängen, daß für sinkende Temperatur das Pauliverbot für die Übergänge der Elektronen zu anderen Zuständen immer mehr von Bedeutung wird, während es für $T \gg \Theta$ vernachlässigt werden kann***.

Herrn Professor Pauli danke ich herzlich für manche Anregung und klärende Bemerkung während des Entstehens dieser Arbeit.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H., 7. Dezember 1928.

---

* Tatsächlich hat Roberts (Ann. d. Phys. **40**, 453, 1913) beim Graphit festgestellt, daß die Widerstandsänderung unabhängig ist von der gegenseitigen Orientierung von Strom und Magnetfeld. Dagegen hängt sie wesentlich von der Lage der Kristallachsen zum Magnetfeld ab, was natürlich in unserem, keine Raumrichtung bevorzugenden Ansatz (13) nicht enthalten sein kann.

** l. c.

*** Vgl. unsere Arbeit, l. c.

Eine neuentdeckte Beziehung zwischen den Grenzfrequenzen in der charakteristischen Röntgenstrahlung.

Von **Sigge Björck** in Upsala.

(Eingegangen am 21. Dezember 1928.)

Zwischen den Grenzfrequenzen der Röntgenstrahlung konnten einfache Beziehungen aufgestellt werden. Ihre Gültigkeit wird durch empirische Daten nachgewiesen, aber ihre theoretische Erklärung offengelassen.

Für die Grundstoffe von Mangan (25) bis zu Jod (53) gelten folgende zwei Relationen:

$$M_{\mathrm{III}} = \frac{L_{\mathrm{III}} \sqrt[5]{M_{\mathrm{V}}}}{11{,}05}, \tag{1}$$

$$M_{\mathrm{II}} = \frac{L_{\mathrm{II}} \sqrt[5]{M_{\mathrm{IV}}}}{11{,}07}, \tag{2}$$

wo M_{III}, L_{III} usw. die Grenzfrequenzen der betreffenden Grundstoffe bezeichnen.

Wir berechnen M_{III}, L_{III} usw. mit Hilfe von (1) und (2) und der bekannten Beziehungen:

$$K\alpha_1 = K - L_{\mathrm{III}},$$

$$K\beta_1 = K - M_{\mathrm{III}},$$

$$L\alpha_1 = L_{\mathrm{III}} - M_{\mathrm{V}} \text{ usw.}$$

wo $K\alpha_1$, $K\beta_1$ usw. die empirisch gefundenen Emissionsfrequenzen sind.

In Tabelle 1 kann man die so erhaltenen Resultate ablesen.

Die berechneten Werte liegen durchschnittlich etwas höher, als den empirisch gemessenen Absorptionskanten entspricht, aber dies steht nur in Einklang mit der immer mehr bestätigten Annahme, daß die Frequenz, die der Hauptabsorptionsgrenze entspricht, niedriger ist als die „wirkliche" Grenzfrequenz *.

---

* So haben sich z. B. Kat Chamberlain und G. Lindsay, l. c., der früher von Andrews, Davies und Horton (Roy. Soc. Proc. (A) **110**, 64, 1926) ausgesprochenen Ansicht angeschlossen, daß die Hauptabsorptionsgrenze nicht der Erhebung des Elektrons bis zur Atomgrenze, sondern bis zu einer unbesetzten Bahn innerhalb des Atoms entspricht. — Vgl. ferner die Diskrepanz zwischen

Tabelle 1. Frequenzwerte der Grenzniveaus.

Nr.	K		(L_I)	L_{II}	L_{III}		(M_I)	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	N_{VI}, N_{VII} willkürlich bestimmt
	beob.	ber.	$L\beta_2 + M_{III}$	ber.	beob.	ber.	$L_{III}-L\,l$	ber.	ber.	ber.	ber.	ber.	ber.	ber.	ber.	ber.	
25	482,36	482.94	[58,18]	49,31	—	48,49	7,45	4,90	4,85	1,64	1,63	—	—	—	—	—	—
26	524,34	525,16	63,75	54,46	—	53,50	8,05	5,42	5,35	1,65	1,64	—	—	—	—	—	—
27	568,90	569.23	69,58	59,90	—	58,79	8.69	5,97	5,88	1,66	1,65	—	—	—	—	—	—
28	612,0	615,15	75,81	65,62	—	64,35	9,38	6,55	6,45	1,67	1,66	—	—	—	—	—	—
29	661,06	662,93	82,34	71,65	—	70,16	10,14	7,16	7,04	1,68	1,67	—	—	—	—	—	—
30	711,96*	712.58	89,20	77,96	—	76,24	10.94	7,79	7,65	1.69	1,68	—	—	—	—	—	—
31	765,61	764,90	97,30	85,41	—	83,41	12,70	9,33	9,10	2,58	2,55	—	—	—	—	—	—
32	817,57	819,18	105,64	93,26	—	90,95	14,50	10,81	10,51	3,48	3,44	—	—	—	—	—	—
33	873,28	875,43	114,36	101,52	—	98,87	16,40	12,39	12,06	4,50	4,44	—	—	—	—	—	—
34	930,82	933,67	[123,48]	110,18	—	107,16	18,42	14,07	13,68	5,64	5,58	—	—	—	—	—	—
35	992,78	993.92	[132,97]	119,26	—	115,82	20,52	15.83	15,37	6,85	6,77	—	—	—	—	—	—
36	—	[1056,27]	[143.10]	[128,76]	—	[124.86]	[22,78]	[17,67]	[17,09]	[8,10]	[8,00]	—	—	—	—	—	—
37	1119,1	1120,98	153.64	138,62	—	134,24	25,12	19,67	19,04	9,57	9,45	—	—	—	—	—	[0,40]
38	1184,1	1187.36	164,53	149.02	—	144,04	27,60	21,79	21,04	11,10	10,97	3,79	2,54	2,45	0.84	0,84	[0,60]
39	1256,1	1256,31	175,85	159,77	—	154,21	30,15	24,01	23,15	12,75	12,60	4,25	2,89	2,78	0,97	0,96	[0,65]
40	1326,1	1326,88	187,56	170,96	—	164,72	32,74	26,34	25,36	14,46	14,29	4,72	3,25	3,12	1,11	1,10	[0,69]
41	1401,3	1399,56	199,77	182,66	—	175,62	35,50	28,83	27,70	16,31	16,10	5,25	3,67	3,52	1,25	1,24	[0,73]
42	1474,5	1474,38	212,40	194,64	—	186,92	38,50	31,43	30,15	18,24	17,99	5,79	4,09	3,91	1,41	1,40	[0,76]
43	—	[1551,36]	[225,48]	[207,01]	—	[198,56]	[41,62]	[34,15]	[32,72]	[20,32]	[20,03]	[6,39]	4,53	[4,33]	[1,60]	[1,58]	[0,79]
44	1631,9	1630,52	239,00	220,08	208,99***	210,61	44,80	37,05	35,43	22,45	22,16	7,03	5,01	4,79	1,78	1,76	[0,82]
45	1709,7	1711,89	253,09	233,49	221,12***	223,02	48,05	40,07	38,23	24,72	24,39	7,66	5,52	5,28	1,97	1,95	[0,84]
46	1795,6	1795,47	267,53	247,34	233,63***	235,81	51,40	43,22	41,17	27,09	26,73	8,38	6,10	5,82	2,20	2,17	[0,86]
47	1880,90**	1881,32	282,51	261,66	246,94***	248,99	54,95	46,51	44,24	29,59	29,18	9,12	6,71	6,36	2,41	2,38	[0,87]
48	1967,3	1969,44	298,04	276,45	260,64***	262,54	58,74	50,00	47,45	32,17	31,71	9,93	7,31	6,95	2,64	2,60	[0,87]
49	2055,2	2059,87	314,10	291,90	274,85***	276,69	62,70	53,70	50,86	35,07	34,57	—	—	—	—	—	[1,20]
50	2148,2	2152,63	330,69	307,93	289,36***	291,22	66,96	57,61	54,42	38,13	37,54	—	—	—	—	—	—
51	2241,7	2247,76	347,86	324,41	304,70***	306,17	71,40	61,67	58,13	41,28	40,63	—	—	—	—	—	—
52	2339,0	2345,27	365,73	341,64	320,2 ****	321,74	76,10	66,01	62,08	44,81	44,08	—	—	—	—	—	—
53	2438,5	2445,20	384,11	359,66	335,8 ****	337,94	81,20	70,68	66,29	48,74	47,89	—	—	—	—	—	—

* B. Walter. ZS. f. Phys. **23**, 409, 1926. — ** F. Enger, ebenda **46**, 829, 1928. — *** G. D. v. Dyke, G. A. Lindsay, Phys. Rev. **30**, 562. 1927. — **** K. Chamberlain, G A. Lindsay, ebenda **30**, 369, 1927.

Tabelle 2. Frequenzwerte der K-Emissionslinien.

Nr.	$K\alpha_1 (= K-L_{III})$		$K\alpha_2 (= K-L_{II})$		$K\beta_{1(3)} (= K-M_{III})$		$K\beta_3 (= K-M_{II})$		$K\beta_2 (= K-N_{III})$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
25	434,45*	434,45	433,63	433,63	478,06	478,09	—	478,04	481,32	—
26	471,65*	471,66	470,70	470,70	519,83	519,81	—	519,74	523,48	—
27	510,43*	510,44	509,32	509,33	563,40	563,35	—	563,26	567,55	—
28	550,78*	550,80	549,50	549,53	608,71	608,70	—	608,60	613,40	—
29	592,77	592,77	591,29	591,28	(655,91)	655,89	—	655,77	661,30	—
30	636,34	636,34	634,63	634,62	(704,93)	704,93	—	704,79	711,31	—
31	681,15	681,51	679,25	679,49	(755,67)	755,80	—	755,57	—	—
32	728,24	728,23	725,98	725,92	(808,94)	808,64	—	808,37	817,58	—
33	776,56	776,56	773,94	773,91	(863,65)	863,37	—	863,04	873,78	—
34	826,59	826,51	823,60	823,49	(920,45)	919,99	—	919,60	931,86	—
35	878,15	878,10	874,75	874,66	(979,07)	978,55	—	978,09	992,39	—
36	—	[931,40]	—	[927,50]	—	[1039,17]	—	[1038,59]	—	—
37	986,65**	986,74	982,27	982,36	(1101,9)	1101,94	—	1101,31	1118,3	—
38	1043,4**	1043,32	1038,4	1038,34	(1166,0)	1166,32	—	1165,58	1184,7	1184,91
39	1101,9**	1102,10	1096,4	1096,54	(1232,6)	1233,16	—	1232,30	1253,6	1253,53
40	1161,9**	1162,16	1155,7	1155,92	(1300,9)	1301,52	—	1300,54	1323,8	1323,76
41	1223,9**	1223,94	1216,9	1216,90	(1371,4)	1371,86	—	1370,73	1396,5	1396,04
42	1287,42***	1287,46	1279,69	1279,74	1444,23	1444,23	1442,93	1442,95	1470,51	1470,47
43	—	[1352,80]	—	[1344,35]	—	[1528,54]	—	[1527,21]	—	[1547,03]
44	1419,9**	1419,91	1410,3	1410,44	(1594,7)	1595,09	—	1593,47	1625,9	1625,73
45	1488,95†	1488,87	1478,44	1478,40	1673,63	1673,66	1671,77	1671,82	1706,64	1706,61
46	1559,68****	1559,66	1548,12	1548,13	1754,22	1754,30	1752,13	1752,25	1789,64	1789,65
47	1632,29****	1632,33	1619,55	1619,66	1837,20	1837,08	1834,84	1834,78	1874,96	1874,96
48	1707,0**	1706,90	1692,9	1692,99	(1921,3)	1921,99	—	1919,44	1962,2	1962,49
49	1783,2**	1783,18	1767,9	1767,97	(2008,4)	2009,01	—	2006,17	2052,0	—
50	1861,36††	1861,41	1844,62	1844,70	2098,27	2098,21	2095,13	2095,02	2144,9	—
51	1941,7**	1941,59	1923,0	1923,35	(2189,3)	2189,63	—	2186,09	2238,4	—
52	2023,4**	2023,32	2003,2	2003,63	(2282,4)	2283,19	—	2279,26	2334,4	—
53	2107**	2107,03	2085,2	2085,54	(2377,5)	2378,91	—	2374,53	2432,0	—

* S. Eriksson, ZS. f. Phys. **48**, 360, 1928. — ** A. Leide, ebenda **39**, 686, 1926. — *** A. Larsson, Phil. Mag. (7) **8**, 1136, 1927. — **** G. Kellström, ZS. f. Phys. **41**, 516, 1927. — † F. Enger, ebenda, **46**, 829, 1928. — †† J. Stenman, ebenda **48**, 349, 1928.

Tabelle 3. Frequenzwerte der L-Emissionslinien.

Nr.	$L\alpha_1$ ($= L_{III} - M_V$)		$L\alpha_2$ ($= L_{III} - M_{IV}$)		$L\beta_1$ ($= L_{II} - M_{IV}$)		$L\beta_2$ ($= L_{III} - N_V$)		$L\nu_1$ ($= L_{II} - N_{IV}$)		$L\nu_3$ ($= L_I - N_{III}$)		$L\beta_6$ ($= L_{III} - N_I$)		$L\nu_5$ ($= L_{II} - N_I$)	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob	ber.
25	47,0*	46,86	—	—	48,0	47,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	51,8*	51,86	—	—	52,9	52,81	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	57,2*	57,14	—	—	58,3	58,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	62,7*	62,69	—	—	64,0	63,95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	68,47	68,49	—	—	69,94	69,97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	74,56	79,56	—	—	76,25	76,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	80,86**	80,86	—	—	82,80	82,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	87,51	87,51	—	—	89,8	89,78	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	94,43	94,43	—	—	97,01	97,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	101,58	101,58	—	—	104,54	104,54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	109,05	109,05	—	—	112,40	112,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	—	[116,86]	—	—	—	[120,66]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	124,79	124,79	—	—	129,07	129,05	—	—	—	—	151,17	—	130,79	—	135,23	—
38	133,07	133,07	—	—	137,88	137,92	—	143,20	—	148,18	161,88	162,08	140,13	140,25	145,13	145,23
39	141,61	141,61	—	—	147,02	147,02	—	153,25	—	158,80	—	173,07	—	149,96	—	—
40	150,48	150,44	—	—	156,50	156,50	163,50	163,62	169,60	169,85	184,42	184,44	160,05	160,00	166,25	—
41	159,56	159,52	159,4	159,35	166,30	166,35	174,40	174,40	181,38	181,41	196,4	196,25	170,46	170,37	—	177,41
42	168,93	168,93	168,7	168,68	176,40	176,40	185,62	185,52	193,43	193,23	208,94	208,49	—	181,13	189,10	188,85
43	—	[178,53]	—	[178,24]	—	[186,69]	—	[196,98]	—	[205,41]	—	[220,95]	—	[192,17]	—	[200,62]
44	188,45	188,45	188,14	188,16	197,63	197,63	208,92	208,85	218,38	218,30	234,29	234,21	203,57	203,58	213,08	213,05
45	198,63	198,63	198,29	198,30	208,82	208,77	221,07	221,07	231,54	231,52	247,83	247,81	215,43	215,36	225,83	225,83
46	209,08	209,08	208,69	208,72	220,26	220,25	233,62	233,63	245,20	245,14	261,79	261,71	227,42	227,43	239,08	238,96
47	219,81	219,81	219,38	219,40	232,07	232,07	246,70	246,61	259,26	259,25	276,17	276,15	239,85	239,87	252,62	252,54
48	230,83	230,83	230,33	230,37	244,30	244,28	259,89	259,94	273,82	273,91	290,99	291,09	252,62	252,61	266,60	266,52
49	242,12	242,12	241,56	241,62	256,85	256,83	273,56	—	288,81	—	306,45	—	265,83	—	281,10	—
50	253,68	253,68	253,05	253,02	269,77	269,80	287,66	—	304,27	—	322,31	—	279,34	—	296,12	—
51	265,54	265,54	264,85	264,89	283,15	283,13	302,09	—	320,30	—	338,90	—	293,22	—	311,48	—
52	277,66	277,66	276,83	276,93	296,83	296,83	316,84	—	336,70	—	355,26	—	307,40	—	327,43	—
53	290,05	290,05	289,21	289,20	310,91	310,92	331,87	—	353,55	—	—	—	—	—	—	—

* R. Thoraeus, Phil. Mag. (7) **2**, 1007, 1926. — ** J. H. v. d. Tuuk, ZS. f. Phys. **41**, 326, 1927.

Für die Grundstoffe von Strontium (38) bis zu Cadmium (48) gelten folgende fünf Relationen:

$$N_{\mathrm{V}} = \frac{M_{\mathrm{V}} \sqrt[5]{N_{\mathrm{VII}}}}{11{,}91}, \tag{3}$$

$$N_{\mathrm{IV}} = \frac{M_{\mathrm{IV}} \sqrt[5]{N_{\mathrm{VI}}}}{11{,}95}. \tag{4}$$

$$N_{\mathrm{III}} = \frac{M_{\mathrm{III}} \sqrt[5]{N_{\mathrm{V}}}}{8{,}27}, \tag{5}$$

$$N_{\mathrm{II}} = \frac{M_{\mathrm{II}} \sqrt[5]{N_{\mathrm{IV}}}}{8{,}29}, \tag{6}$$

$$N_{\mathrm{I}} = \frac{M_{\mathrm{I}} \sqrt[5]{N_{\mathrm{III}}}}{8{,}73}. \tag{7}$$

wo N_{VI}, N_{VII} ein willkürlich bestimmter Wert ist, der einer hypothetischen N_{VI}-, N_{VII}-Bahn entspricht.

Durch Einsetzen des N_{VI}-, N_{VII}-Wertes und der schon erhaltenen M-Werte in (3), (4) usw. bekommen wir die N-Frequenzen der Tabelle 1.

Tabelle 4.

Die Frequenzdifferenz $L\beta_3 - L\beta_4 (= A)$, verglichen mit

$$\frac{L_{\mathrm{II}} \sqrt[5]{M_{\mathrm{IV}}}}{11{,}07} - \frac{L_{\mathrm{III}} \sqrt[5]{M_{\mathrm{V}}}}{11{,}05} (= B).$$

Nr.	A	B	Nr.	A	B
37	0,65	0,63	46	2,04	2,05
38	0,80	0,75	47	2,26	2,30
39	0,87	0,86	48	2,57	2,55
40	0,99	0,98	49	2,78	2,84
41	1,14	1,13	50	3,04	3,19
42	1,29	1,28	51	3,56	3,54
43	—	[1,13]	52	3,97	3,93
44	1,63	1,62	53	4,3	4,38
45	1,84	1,84			

folgenden Präzisionsmessungen: Enger, l. c., findet, daß die K-Absorptionskante des Silbers $= 1880{,}90\, \nu/R$ ist; Dyke und Lindsay, l. c., finden, daß die L_{III}-Absorptionskante des Silbers $= 246{,}94\, \nu/R$ ist; $K - L_{\mathrm{III}}$ ist also $= 1633{,}96\, \nu/R$; Kellström, l. c., findet aber, daß die $K\alpha_1$-Frequenz des Silbers $= 1632{,}29\, \nu R$ ist.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten die empirischen Emissionsfrequenzen nach Siegbahns „Spectroscopy of X-Rays", oder nach später veröffentlichten Präzisionsmessungen hauptsächlich der Siegbahnschen Schule. In den Tabellen kann man außerdem die Emissionsfrequenzen ablesen, die sich aus den in Tabelle 1 berechneten Grenzfrequenzen ergeben. Tabelle 4 enthält die Frequenzdifferenz: $(M_{II} - M_{III})$, gemessen teils empirisch $= L\beta_3 - L\beta_4$ $(= A)$, teils theoretisch $= \frac{L_{II}\sqrt[5]{M_{IV}}}{11{,}07} - \frac{L_{III}\sqrt[5]{M_V}}{11{,}05}$ $(= B)$.

Im Dezember 1928.

Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Graphit.

Von **W. Ehrenberg** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1928.)

Es wird an Graphit gestreute Röntgenstrahlung spektroskopiert. Außer der Comptonlinie werden keine verschobenen Linien gefunden.

Bergen Davis und Dana P. Mitchell haben in Phys. Rev.* Messungen der an Graphit gestreuten Mo $K\alpha$-Strahlung veröffentlicht, in denen sie außer der unmodifizierten und der Compton-Linie noch weitere scharfe intensive Linien gefunden haben, und zwar Linien, die gegenüber der einfallenden $K\alpha_1$-Strahlung um 1,2 X-E., 2 X-E., 11,3 X-E. nach der langwelligen Seite hin verschoben sind**. Die Linien haben etwa die halbe Intensität der unverschobenen Linie. Die Messungen sind am Doppelspektrometer ionometrisch, offenbar nur an der α_1-Linie ausgeführt. Die Verfasser deuten diese Linien als von einem Streuprozeß herrührend, bei dem das einfallende Quant wie beim Raman-Effekt im optischen Gebiet Energiebeträge, die dem K- und L-Niveau von C entsprechen, an das Kohleatom abgegeben hat.

Wir haben versucht, diesen Effekt zu reproduzieren. Nachdem einige Vorversuche negativ ausgefallen waren, haben wir, um sicher zu sein, daß die gestreute Strahlung nur vom Graphit herrührt, und um bei hohem Auflösungsvermögen noch zu erträglichen Belichtungszeiten zu kommen, ein Spezialrohr*** anfertigen lassen, bei dem der aus Acheson-Graphit**** bestehende Streukörper, wie es auch Davis und Mitchell hatten, in die Röhre eingebaut war (Fig. 1). Der Abstand Antikathode—Graphit betrug etwa 1 cm, der Abstand Graphit—Spektrometerkristall etwa 5 cm. Es wurde ein Seemannspektrograph mit einem Abstand Blende—Platte von 28 cm und Calcit als Spektrometerkristall benutzt. Die Auflösung war so groß, daß der Abstand zwischen Mo $K\alpha_1$ und α_2 (4,28 X-E.)

---

* Phys. Rev. **32**, 331—335, 1928, Nr. 3.

** Die Verfasser geben an, daß Compton, Phys. Rev. **22**, 409, Nov. 1923, und Ross, Proc. Nat. Acad. **10**, 304, 1924, bereits eine Verbreiterung der unmodifizierten Linie gefunden hätten. Wir konnten eine solche Verbreiterung weder aus den zitierten Arbeiten noch aus den eigenen Aufnahmen entnehmen.

*** Antikathode, Glühkathode und Anschlüsse zur Pumpe wurden von einem nach Angaben von Professor Ott von Herrn Selmayr in München angefertigten Metallröntgenrohr genommen. Der Röhrenkörper wurde von Herrn Institutsmechaniker Hauber am hiesigen Institut angefertigt.

**** Acheson-Graphit ist künstlich (elektrolytisch) hergestellt.

ungefähr das Siebenfache der Strichbreite der Linien betrug. Es wurden Aufnahmen von 30, 60 und 120 Stunden bei etwa 15 mA und 35 kV eff. gemacht. Auf der 30-Stunden-Aufnahme waren die α_1-, die α_2- und die den Versuchsbedingungen entsprechend sehr verbreiterte Compton-Linie schon sehr deutlich zu erkennen. Auch auf der 120-Stunden-Aufnahme war noch keine Spur der von Davis und Mitchell gefundenen Linien zu sehen. Sie hätten mit Sicherheit erkannt werden müssen, wenn sie

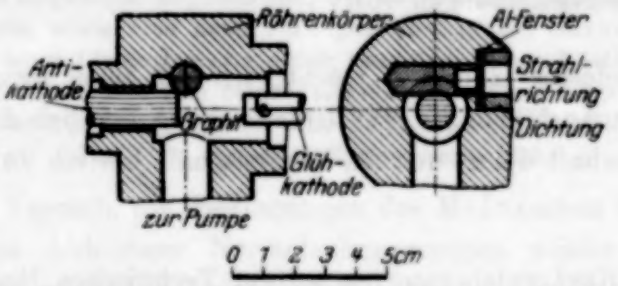


Fig. 1. Röntgenröhre zur Untersuchung der gestreuten Strahlung.

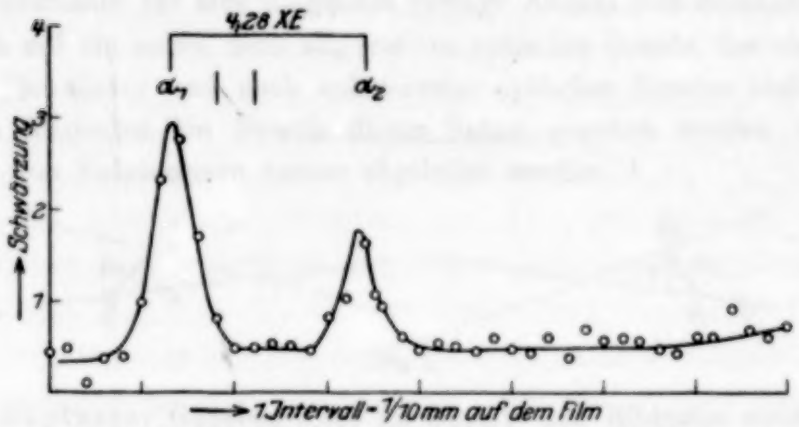


Fig. 2. Photometerkurve der an Graphit gestreuten Strahlung.
Die Striche zwischen α_1 und α_2 sind an den Stellen der von Davis und Mitchell gefundenen wenig verschobenen Linien eingezeichnet. Die dritte verschobene Linie sollte im siebenten Intervall der Abszissenteilung liegen.

nur den zehnten Teil der Intensität der unverschobenen Linie gehabt hätten. Fig. 2 zeigt die Photometerkurve dieser Aufnahme.

Die von Davis und Mitchell gegebene Erklärung der von ihnen gefundenen Linien erscheint uns deshalb unhaltbar.

Versucht man diese Linien als Fluoreszenzlinien einer Verunreinigung des von ihnen benutzten Graphits* zu deuten, so kommen wegen der bei den Versuchen benutzten Spannung nur Linien einer L-Serie in Frage.

* Davis und Mitchell machen über die Herkunft ihres Graphits keine Angaben. Eine Verunreinigung mit schweratomigen Elementen ist bei natürlichem (aus Urgestein stammendem) Graphit nicht auszuschließen.

Die um 11,3 X-E. verschobene Linie fällt sehr genau mit der Uran $L\beta_1$-Linie zusammen. Eine Aufnahme mit einem Graphitpräparat in der oben beschriebenen Anordnung, dem 0,015 Atomprozent Uran zugesetzt war, zeigte diese Uranlinie bereits stärker als die gestreute Mo $K\alpha$-Linie. Etwa ein Drittel dieser Menge würde die von Davis und Mitchell gefundene Linie erklären. Die anderen Linien sind allerdings dadurch nicht zu deuten. Von anderen in Frage kommenden Elementen liegen keine Wellenlängenmessungen vor.

Herrn Professer Glocker möchte ich für seine freundlichen Ratschläge bei der Ausführung dieser Untersuchung herzlich danken. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Aus dem Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Ein allgemeines optisches Gesetz.

Von **M. Herzberger** in Jena.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1928.)

Es wird ein allgemeines Gesetz abgeleitet, das bei jeder optischen Abbildung des Geradenraums erfüllt sein muß. Aus dem allgemeinen Gesetz werden durch Spezialisierung der Malussche Satz abgeleitet, eine bisher unbekannte Übertragung dieses Satzes auf allgemeine Regelflächen, der Fermatsche Satz, die Grundformeln der Eikonaltheorie, sowie eine neue Verallgemeinerung der Straubelschen Sätze über Abbildung eines Linienelements durch unendlich dünne Büschel. Zum Schluß wird der optische Kosinussatz in seiner allgemeinsten Form abgeleitet, sowie die noch nicht untersuchte Abbildung der Linienelemente der unendlich fernen Ebene durch ein optisches System betrachtet.

Bei dem Versuch, die Bedingungen des Malusschen Satzes, daß bei einer optischen Abbildung Normalenkongruenzen wieder in Normalenkongruenzen übergehen, in eine Form zu fassen, so daß man eine Differentialinvariante für eine möglichst geringe Anzahl von Strahlen erhält, kam ich auf ein neues, sehr allgemeines optisches Gesetz, das eine große Anzahl bekannter und noch unbekannter optischer Gesetze umfaßt. Es soll im folgenden ein Beweis dieses Satzes gegeben werden und eine Anzahl von Folgerungen daraus abgeleitet werden.

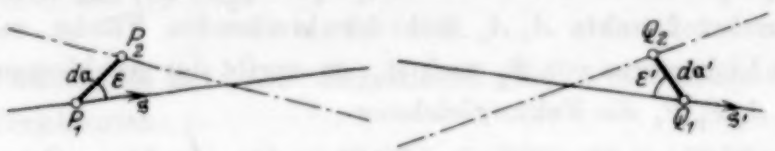


Fig. 1.

Hauptsatz: Gegeben seien im Objekt- und Bildraum zwei benachbarte Strahlen in allgemeiner Lage (d. h. sie können windschief zueinander liegen, brauchen es aber nicht). Seien auf jedem Strahle in Objekt- und Bildraum je ein Punkt gegeben, die auf beiden Strahlen ganz beliebig liegen können, nicht irgendwie konjugiert zu sein brauchen, also etwa auf dem einen Strahl P_1 und Q_1, auf dem zweiten Strahl P_2 und Q_2. Sei $E(P_1 Q_1)$ der Lichtweg zwischen P_1 und Q_1, also die Summe der in den verschiedenen Medien zurückgelegten Strecken, jedesmal multipliziert mit dem zugehörigen Brechungsexponenten, so ergibt sich die Zunahme des Lichtweges beim Übergang zu den willkürlich gewählten Punkten P_2, Q_2 auf dem Nachbarstrahl zu

$$dE = E(P_2 Q_2) - E(P_1 Q_1) = n' Q_2 Q_1 \cos\varepsilon' - n P_2 P_1 \cos\varepsilon, \quad (1)$$

wo ε' bzw. ε die Winkel sind, die Objekt- bzw. Bildstrahl mit $P_1 P_2$ bzw. $Q_1 Q_2$ bilden.

Wir wollen Gleichung (1) in vektorieller Form schreiben. Seien $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{s}'$ die Einheitsvektoren entlang einem Strahl in Objekt- und Bildraum, sei $d\mathfrak{a}$ der Vektor $P_1 P_2$, $d\mathfrak{a}'$ der Vektor $Q_1 Q_2$, dann ergibt (1)

$$n' \mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' - n \mathfrak{s} d\mathfrak{a} = dE. \tag{2}$$

In dieser Form werden wir unseren Satz beweisen und verwenden.

Zum Beweis betrachten wir zwei beliebige benachbarte Strahlen durch P_1 und P_2, die die erste brechende Fläche in den Punkten A_1

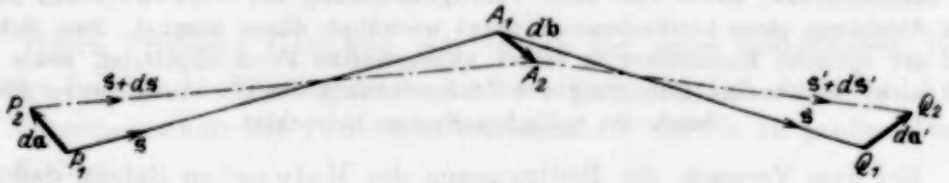


Fig. 2.

und A_2 durchstoßen mögen; wir wählen die Punkte Q_1 und Q_2 auf diesen Strahlen nach der Brechung beliebig. Wenn wir gezeigt haben, daß für diese vier Punkte P_1, P_2, Q_1, Q_2 Formel (1) bzw. (2) gilt, so ist unser Satz durch Induktionsschluß bewiesen.

Sei $\mathfrak{s}$ der Einheitsvektor entlang $P_1 A_1$, $\mathfrak{s} + d\mathfrak{s}$ der Einheitsvektor entlang $P_2 A_2$, sei $d\mathfrak{a}$ die Strecke $P_1 P_2$, $d\mathfrak{b}$ die Verbindungslinie der beiden Durchstoßpunkte $A_1 A_2$ mit der brechenden Fläche, sei E_1 die Länge des Lichtweges von P_1 nach A_1, so ergibt der geschlossene Linienzug $P_1 A_1 A_2 P_2 P_1$ die Vektorgleichung

$$E_1 \mathfrak{s} + n\, d\mathfrak{b} - (E_1 + dE_1)(\mathfrak{s} + d\mathfrak{s}) - n\, d\mathfrak{a} = 0. \tag{3}$$

Multiplizieren wir Gleichung (3) mit $\mathfrak{s}$ und beachten, daß wegen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{s}^2 &= 1 \\ \mathfrak{s} . d\mathfrak{s} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wird, so ergibt Gleichung (3)

$$n \mathfrak{s} d\mathfrak{b} - n \mathfrak{s} d\mathfrak{a} = dE_1, \tag{5}$$

ebenso ergibt sich aus der Betrachtung des geschlossenen Linienzuges $A_1 Q_1 Q_2 A_2 A_1$ die Gleichung

$$n' \mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' - n \mathfrak{s} d\mathfrak{b} = dE_2. \tag{6}$$

Nun folgt aber aus dem Brechungsgesetz, daß gilt

$$n' \mathfrak{s}' d\mathfrak{b} - n \mathfrak{s} d\mathfrak{b} = 0, \tag{7}$$

da $d\mathfrak{b}$ als Verbindungslinie benachbarter Flächenpunkte tangential zur brechenden Fläche liegt. Gleichung (7) ist nur der vektorielle Ausdruck eines Satzes von Heath:

Eintretender und austretender Strahl bilden mit jeder Richtung db tangential zur brechenden Fläche Winkel ε bzw. ε' derart, daß

$$n' \cos \varepsilon' = n \cos \varepsilon \tag{8}$$

ist.

(7) ergibt in Verbindung mit (6) und (5)

$$n' \mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' - n \mathfrak{s} d\mathfrak{a} = d(E_1 + E_2),$$

also die von uns geforderte Beziehung.

Durch sukzessive Einlegung von Zwischenpunkten und Anwendung der obigen Beweismethode folgt unsere Beziehung nun für endlich viele Flächen.

Folgerungen. Gegeben sei eine beliebige Regelfläche durch eine auf ihr liegende Kurve $\mathfrak{a}(u)$ und den Einheitsvektor $\mathfrak{s}(u)$, der die Richtung ihrer Geraden angibt.

Sei $\Phi(u)$ ein bestimmtes Integral von $n \mathfrak{s} d\mathfrak{a}$, also

$$d\Phi = n \mathfrak{s} d\mathfrak{a}, \tag{9}$$

so stehen die Kurven

$$n \mathfrak{c}(u) = n \mathfrak{a}(u) - (\Phi + C) \mathfrak{s}, \tag{10}$$

wo C eine beliebige Konstante bedeutet, auf allen Strahlen der Regelfläche senkrecht, bilden also eine sogenannte orthogonale Trajektorie, denn aus (10) und (9) folgt

$$n \mathfrak{s} d\mathfrak{c} = 0. \tag{11}$$

Wir sehen also, auf jeder Regelfläche gibt es eine Schar von orthogonalen Trajektorien.

Betrachten wir nun eine beliebige Regelfläche im Objektraum und die aus ihr hervorgehende Regelfläche im Bildraum. Betrachten wir auf jeder dieser beiden Regelflächen eine beliebige orthogonale Trajektorie. Gleichung (2) schreibt sich

$$n' \mathfrak{s}' \frac{d\mathfrak{a}'}{du} - n \mathfrak{s} \frac{d\mathfrak{a}}{du} = \frac{dE}{du}. \tag{12}$$

Wegen

$$\mathfrak{s}' \frac{d\mathfrak{a}'}{du} = \mathfrak{s} \frac{d\mathfrak{a}}{du} = 0 \tag{13}$$

ergibt sich daraus

$$\frac{dE}{du} \equiv 0 \tag{14}$$

oder

$$E = \text{const}, \tag{15}$$

d. h. in Worten:

Satz 1. Der Lichtweg zwischen zwei orthogonalen Trajektorien einer Regelfläche ist auf allen Strahlen konstant.

Noch wichtiger ist die Umkehrung:

Satz 2. Trägt man auf einer Regelfläche von einer orthogonalen Trajektorie aus auf allen Strahlen konstante Lichtwege ab, so liegen die so erhaltenen Punkte wieder auf einer orthogonalen Trajektorie.

In analoger Weise kann man die Kongruenzen behandeln. Sei eine Kongruenz gegeben durch

$$\mathfrak{a}(u, v) + \lambda \mathfrak{s}(u, v) \quad \text{im Objektraum.}$$
$$\mathfrak{a}'(u, v) + \lambda \mathfrak{s}'(u, v) \quad \text{im Bildraum,}$$

dann gilt

$$n' \mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' - n \mathfrak{s} d\mathfrak{a} = dE \tag{16}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} n' \mathfrak{s}' \mathfrak{a}'_u - n \mathfrak{s} \mathfrak{a}_u &= E_u, \\ n' \mathfrak{s}' \mathfrak{a}'_v - n \mathfrak{s} \mathfrak{a}_v &= E_v. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Man kann jetzt zwei Arten von Kongruenzen unterscheiden, je nachdem $n \mathfrak{s} d\mathfrak{a}$ als das totale Differential einer Funktion Φ von u und v angesehen werden kann oder nicht. Es wird sich zeigen, daß in ersterem Falle die Kongruenz eine Normalenkongruenz ist, d. h., daß es Scharen von Flächen, die sogenannten Wellenflächen, gibt, die auf allen Strahlen senkrecht stehen.

Diese Flächen werden gegeben durch

$$n \mathfrak{b}(u, v) = n \mathfrak{a}(u, v) - (\Phi + C) \mathfrak{s}(u, v), \tag{18}$$

wo C eine beliebige Konstante ist, denn aus (18) folgt

$$n \mathfrak{s} d\mathfrak{b} = n \mathfrak{s} d\mathfrak{a} - d\Phi = 0. \tag{19}$$

Aus unserer Formel (16) folgt nun sofort aus

$$n \mathfrak{s} d\mathfrak{a} = d\Phi,$$

die Gleichung

$$n' \mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' = d(E - \Phi), \tag{20}$$

d. h., daß auch die bildseitige Strahlenmannigfaltigkeit ein Normalensystem ist. Wir haben also den Malusschen Satz:

Satz 3. In einem optischen System entsprechen Normalensysteme immer Normalensystemen.

Insbesondere folgt aus

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{s} d\mathfrak{a} &= 0, \\ \mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

und (16)

$$dE = 0. \tag{22}$$

Satz 4. Der Lichtweg zwischen zwei Wellenflächen eines beliebig gebrochenen und reflektierten Normalensystems ist auf allen Strahlen konstant; und umgekehrt:

Satz 5. Tragen wir auf allen Strahlen eines Normalensystems konstante Lichtwege ab, so bilden die Endpunkte dieser Strecken eine Wellenfläche des betrachteten Systems.

Unser Satz 2 enthält also als Spezialfall den Malusschen Satz, ist aber weitergehend, da er auch die Brechung der Nichtnormalensysteme mit erledigt.

Die Betrachtung der Komplexe ließe sich, so könnte man annehmen, in derselben Weise erledigen.

Sei ein Komplex gegeben durch

$$\mathfrak{a}(u, v, w) + \lambda \mathfrak{s}(u, v, w),$$

dann wird ein Komplex, für den

$$n \mathfrak{s} d\mathfrak{a} = d\Phi(u, v, w) \tag{23}$$

ein totales Differential ist, in einen Komplex übergehen, für den

$$n' \mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' = d(E - \Phi) \tag{24}$$

ist.

Wie eine verhältnismäßig leicht anzustellende Überlegung jedoch zeigt, gibt es leider keine Komplexe von der in (23) geforderten Art.

Betrachten wir die Abbildung des gesamten Linienraumes, so können wir, da es eine vierfach unendliche Mannigfaltigkeit von Geraden gibt, jede Gerade durch vier beliebige Parameter $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ gegeben denken. Sei $\mathfrak{s}(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ bzw. $\mathfrak{s}'(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ die Richtung eines Strahles im Objekt- bzw. im Bildraum, $\mathfrak{a}(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ bzw. $\mathfrak{a}'(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ ein beliebig im Objekt- bzw. im Bildraum auf dem Strahle gelegener Punkt, dann bestehen die vier Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} E_\alpha &= n' \mathfrak{s}' \mathfrak{a}'_\alpha - n \mathfrak{s} \mathfrak{a}_\alpha, \\ E_\beta &= n' \mathfrak{s}' \mathfrak{a}'_\beta - n \mathfrak{s} \mathfrak{a}_\beta, \\ E_\gamma &= n' \mathfrak{s}' \mathfrak{a}'_\gamma - n \mathfrak{s} \mathfrak{a}_\gamma, \\ E_\delta &= n' \mathfrak{s}' \mathfrak{a}'_\delta - n \mathfrak{s} \mathfrak{a}_\delta. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Durch geschickte Wahl der Parameter kann man obige Gleichungen spezialisieren. Für theoretische Untersuchungen ist es jedoch immer besser, die allgemeinen Parameter beizubehalten, da die speziell gewählten in interessanten Fällen versagen können.

Hierdurch ist z. B. der wirkliche und allgemeine Gehalt des schon von Bruns entdeckten allgemeinen Kosinusgesetzes fast ein Vierteljahrhundert verborgen geblieben.

Man kann z. B. als Mannigfaltigkeit $\mathfrak{a}(\alpha\, \beta, \gamma\, \delta)$, $\mathfrak{a}'(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ zwei Ebenen annehmen (der Vektor $\mathfrak{a}$ werde von einem beliebigen Punkt dieser Ebenen aus gezählt) und als Variable die kartesischen Koordinaten der Durchstoßpunkte der Strahlen mit den beiden Ebenen $(x, y; x', y')$.

Dann ist, wenn i, j bzw. i', j' die Einheitsvektoren parallel zu den in den Ebenen gewählten Koordinatenachsen sind:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{a} &= x\,\mathfrak{i} + y\,\mathfrak{j}, \\ \mathfrak{a}' &= x'\,\mathfrak{i}' + y'\,\mathfrak{j}', \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

also

$$\left.\begin{aligned} d\,\mathfrak{a} &= dx\,\mathfrak{i} + dy\,\mathfrak{j}, \\ d\,\mathfrak{a}' &= dx'\,\mathfrak{i}' + dy'\,\mathfrak{j}'. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Seien α, β, γ bzw. α', β', γ' die Richtungskosinus der Strahlvektoren $\mathfrak{s}$ gegen die drei Koordinatenachsen (i, j, $\mathfrak{i} \times \mathfrak{j}$)*, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{s}\,d\,\mathfrak{a} &= \alpha\,dx + \beta\,dy, \\ \mathfrak{s}'\,d\,\mathfrak{a}' &= \alpha'\,dx' + \beta'\,dy'. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Setzen wir dies in (2) ein, so haben wir

$$\begin{aligned} dE &= n'\,\mathfrak{s}'\,d\,\mathfrak{a}' - n\,\mathfrak{s}\,d\,\mathfrak{a} \\ &= n'\alpha'\,dx' + n'\beta'\,dy' - n\alpha\,dx - n\beta\,dy, \end{aligned} \tag{29}$$

also

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial x} &= -n\alpha, \\ \frac{\partial E}{\partial y} &= -n\beta, \\ \frac{\partial E}{\partial x'} &= n'\alpha', \\ \frac{\partial E}{\partial y'} &= n'\beta'. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

In ähnlicher Weise kann man durch geeignete Koordinatenwahl die Formeln für das Schwarzschildsche Winkeleikonal ableiten.

Wir gehen jetzt wieder zu allgemeinen Koordinaten über und behandeln einige Fälle, die besonderes Interesse bieten.

Gegeben sei eine zusammenhängende Strahlenmannigfaltigkeit, die sich bildseitig wieder in einem Punkt trifft. Aus

$$\left.\begin{aligned} d\,\mathfrak{a} &= 0, \\ d\,\mathfrak{a}' &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

und

$$dE = n'\,\mathfrak{s}'\,d\,\mathfrak{a}' - n\,\mathfrak{s}\,d\,\mathfrak{a}$$

folgt

$$dE = 0, \tag{32}$$

oder in Worten:

Satz 6. Trifft sich eine zusammenhängende, objektseitig von einem Punkt ausgehende Strahlenmannigfaltigkeit bildseitig wieder in einem Punkt, so ist der Lichtweg auf allen Strahlen konstant.

* Das Andreakreuz $\times$ deute die rektorielle Multiplikation an.

Betrachten wir die Gesamtheit der von einem Punkt des Objektraumes ausgehenden Strahlen $d\mathfrak{a} = 0$. Aus (2) folgt, daß sie bildseitig ein Normalensystem bilden.

Bei einem Normalensystem gibt es auf jedem Strahl zwei ausgezeichnete Punkte, die Krümmungsmittelpunkte der zugehörigen Wellenflächen. Diese Punkte sind als Schnittpunkte des ausgewählten Strahles mit je einem anderen Strahl zu betrachten. Man bezeichnet in diesem Falle den Ausgangspunkt und einen der beiden Punkte als konjugiert oder als abgebildet durch ein unendlich dünnes ebenes Bündel. Betrachten wir einen benachbarten Punkt $\mathfrak{a} + d\mathfrak{a}$ und einen durch ihn gehenden benachbarten Strahl. Aus Stetigkeitsbetrachtungen folgt, daß es ein dünnes ebenes Bündel gibt, das den benachbarten Punkt auf einen Punkt $\mathfrak{a}' + d\mathfrak{a}'$ abbildet, der in der Nachbarschaft von $\mathfrak{a}'$ liegt. Wir setzen also jetzt voraus, daß die Punkte $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{a}'$ ebenso wie die Punkte $\mathfrak{a} + d\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{a}' + d\mathfrak{a}'$ konjugiert sind. Wir wenden auf die beiden von $\mathfrak{a}$ und

Fig. 3.

$\mathfrak{a} + d\mathfrak{a}$ ausgehenden Strahlenpaare unser Gesetz (2) an und beachten, daß für die von einem Punkt ausgehenden Strahlenpaare E konstant ist. Wir finden

$$\left.\begin{aligned} n'\mathfrak{s}'\,d\mathfrak{a}' - n\mathfrak{s}\,d\mathfrak{a} &= dE, \\ n'(\mathfrak{s}' + d\mathfrak{s}')\,d\mathfrak{a}' - n(\mathfrak{s} + d\mathfrak{s})\,d\mathfrak{a} &= dE, \end{aligned}\right| \tag{33}$$

also durch Subtraktion

$$n'\,d\mathfrak{s}'\,d\mathfrak{a}' = n\,d\mathfrak{s}\,d\mathfrak{a}. \tag{34}$$

Sei $d\alpha$ der Winkel zwischen den beiden vom Punkt $\mathfrak{a}$ ausgehenden Strahlen, dl die Länge des Vektors $d\mathfrak{a}$, so schreibt sich (35)

$$n'\,dl'\cos(d\mathfrak{s}'\,d\mathfrak{a}')\,d\alpha' = n\,dl\cos(d\mathfrak{s},\,d\mathfrak{a})\,d\alpha. \tag{35}$$

Führen wir an Stelle des nur umständlich zu deutenden Winkels φ zwischen $d\mathfrak{s}$ und $d\mathfrak{a}$ den Winkel ε zwischen Strahl und Linienelement und den Winkel χ zwischen Linienelement und der Ebene des Büschels (die durch $\mathfrak{s}$ und $d\mathfrak{s}$ bestimmt wird) ein, so ergibt sich wegen

$$\sin^2\chi + \cos^2\varphi + \cos^2\varepsilon = 1 \tag{36}$$

$$\cos\varphi = \sqrt{\cos^2\chi - \cos^2\varepsilon}, \tag{37}$$

und in (35) eingesetzt

$$n'\,dl'\,d\alpha'\sqrt{\cos^2\chi' - \cos^2\varepsilon'} = n\,dl\,d\alpha\sqrt{\cos^2\chi - \cos^2\varepsilon}, \tag{38}$$

oder in Worten:

Satz 7. Werden zwei Linienelemente durch ebene Büschel aufeinander abgebildet, und zwar so, daß das Linienelement $d\mathfrak{a}$ von der Länge dl mit dem Strahl $\mathfrak{s}$ objekt- und bildseitig die Winkel ε bzw. ε', mit der Ebene der Büschel die Winkel χ bzw. χ' bildet, dann gilt zwischer den Büschelöffnungen $d\alpha$ bzw. $d\alpha'$ die Beziehung

$$n' dl' d\alpha' \sqrt{\cos^2 \chi' - \cos^2 \varepsilon'} = n dl d\alpha \sqrt{\cos^2 \chi - \cos^2 \varepsilon} \tag{39}$$

oder, vektoriell geschrieben,

$$n' d\mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' = n d\mathfrak{s} d\mathfrak{a}.$$

Wird in speziellen Fällen $\chi = \chi'$, d. h. liegt das Linienelement objekt- wie bildseitig in der Büschelebene, so erhalten wir wegen

$$\left.\begin{aligned} d\alpha' &= d\varepsilon', \\ d\alpha &= d\varepsilon \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

aus (39) die Straubelsche Formel

$$n' dl' d\varepsilon' \sin \varepsilon' = n dl d\varepsilon \sin \varepsilon, \tag{41}$$

in Worten:

Satz 8. Wird ein Linienelement durch ein Büschel, in dessen Ebene es objekt- wie bildseitig liegt, abgebildet, so besteht zwischen den Büschelöffnungen $d\varepsilon$ bzw. $d\varepsilon'$ die Straubelsche Gleichung

$$n' dl' \sin \varepsilon' d\varepsilon' = n dl \sin \varepsilon d\varepsilon. \tag{42}$$

Ferner: aus

$$\varphi = \frac{\pi}{2} \quad \text{folgt} \quad \varphi' = \frac{\pi}{2},$$

also in Worten:

Satz 9. Bildet ein ebenes Büschel ein Linienelement, das mit dem Strahl in einer Ebene senkrecht zur Büschelebene liegt, ab, so liegt das Bild auch mit dem Bildstrahl in einer Ebene senkrecht zur Ebene des Büschels im Bildraum.

Besonders zu untersuchen ist noch die Frage nach der Abbildung der Punkte der unendlich entfernten Ebene.

Die Aufgabe ist folgende: Man betrachte einen Strahl und suche auf ihm einen der beiden Bildpunkte des unendlich fernen Punktes. Betrachtet man einen benachbarten Strahl, der zum Ausgangsstrahl windschief sein kann, so gibt es auf ihm im Bildraum ein Bild des unendlich fernen Punktes, das von dem Bildpunkt auf dem Ausgangsstrahl nur unendlich wenig entfernt ist. Zwischen der Büschelöffnung $d\alpha'$ im Bildraum und der Breite dh des ebenen Büschels im Objektraum besteht dann eine einfache Beziehung, die wir jetzt aufsuchen wollen.

Wir wählen im Objektraum als Mannigfaltigkeit $\mathfrak{a}$ die Fußpunkte der von einem festen Punkt auf die Strahlen gefällten Lote. Dann ist

auf je zwei der sich im Bildraum treffenden Strahlen der Lichtweg von den Fußpunkten der Lote bis zum Schnittpunkt im Bildraum konstant. Aus unserer Konstruktion folgt, daß

$$\mathfrak{a} \,.\, \mathfrak{s} = 0 \tag{43}$$

ist, also

$$\mathfrak{a}\, d\mathfrak{s} + \mathfrak{s}\, d\mathfrak{a} = 0. \tag{44}$$

Setzen wir (44) in (2) ein, so ergibt sich

$$n'\mathfrak{s}'\, d\mathfrak{a}' + n\mathfrak{a}\, d\mathfrak{s} = dE. \tag{45}$$

Wir wenden (45) jetzt auf den Ausgangsstrahl, sowie auf den durch den Punkt $\mathfrak{a} + d\mathfrak{a}$ gehenden Strahl an und erhalten

$$\left.\begin{aligned} n'\mathfrak{s}'\, d\mathfrak{a}' + n\mathfrak{a}\, d\mathfrak{s} &= dE, \\ n'(\mathfrak{s}' + d\mathfrak{s}')\, d\mathfrak{a}' + n(\mathfrak{a} + d\mathfrak{a})\, d\mathfrak{s} &= dE. \end{aligned}\right| \tag{46}$$

Durch Subtraktion folgt daraus

$$n'\, d\mathfrak{s}'\, d\mathfrak{a}' + n\, d\mathfrak{a}\, d\mathfrak{s} = 0. \tag{47}$$

Wir wollen Gleichung (47) jetzt umformen. $d\mathfrak{s}$ hat die Richtung des gemeinsamen Lotes beider Strahlen und hat den Betrag $d\alpha$; $d\mathfrak{a}$ liegt in der Ebene des abgebildeten Büschels und ist so groß wie der Abstand dh benachbarter paralleler Strahlen.

Sei φ der Winkel zwischen der Büschelebene und der Ebene durch die Richtung von Ausgangsstrahl und Nachbarstrahl, so ergibt sich, analog wie bei dem schon behandelten Fall, aus (47)

$$n'\, dl'\, d\alpha' \sqrt{\cos^2\chi' - \cos^2\varepsilon'} = n\, d\alpha\, dh \cos\varphi. \tag{48}$$

(Das Pluszeichen entspringt daher, daß man in der Optik den Winkel $d\alpha'$ positiv zählt, wenn die Strahlen konvergieren, entgegen der sonst mathematisch üblichen Bezeichnung.)

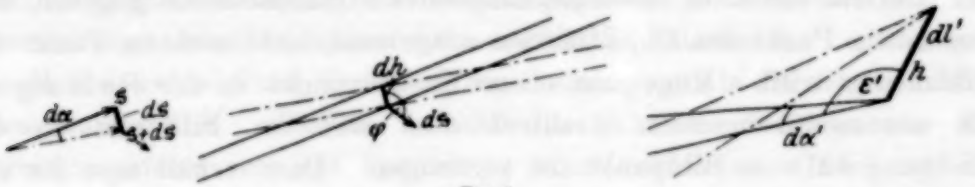


Fig. 4.

Noch einmal in Worten:

Satz 10. Seien zwei unendlich ferne benachbarte Punkte durch dünne ebene Büschel abgebildet, sei φ der Winkel zwischen der Büschelebene und der Ebene durch die beiden Richtungen, sei im Bildraum ε der Winkel zwischen Bildrichtung und Strahl, χ der Winkel zwischen Bildrichtung und Büschelebene, $d\alpha$ der Winkel zwischen den abgebildeten

Richtungen, so gilt zwischen der Öffnung dh des Parallelstrahlenbündels und dem Öffnungswinkel $d\alpha'$ im Bildraum die Beziehung

$$n' d\alpha' \sqrt{\cos^2 \chi' - \cos^2 \varepsilon'}\, dl' = n\, d\alpha \cos\varphi\, dh.$$

Satz 11. Liegt insbesondere die Fortschreitungsrichtung objekt- wie bildseitig in der Büschelebene, so folgt aus (48)

$$n' d\varepsilon' \sin\varepsilon' dl' = n\, d\varepsilon\, dh. \tag{49}$$

Satz 12. Liegt die Büschelebene senkrecht zur Fortschreitungsrichtung, so liegt das bildseitige Linienelement mit dem Strahl in einer Ebene senkrecht zur Büschelebene.

Damit ist die Betrachtung der Abbildung eines Linienelements durch ein dünnes Büschel vollständig behandelt.

Zum Schluß wollen wir noch zeigen, daß auch die Gesetze der Abbildung eines Linienelements durch ein beliebiges zusammenhängendes Bündel aus unserem Hauptsatz in der allgemeinsten Weise folgen. Zuerst der Satz für Abbildung eines endlichen Linienelements.

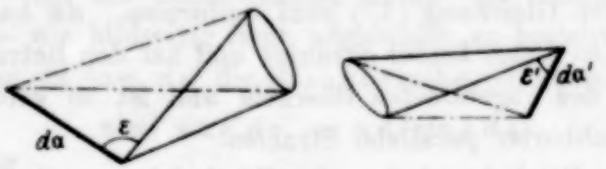


Fig. 5.

Fig. 6.

Sei ein endliches zusammenhängendes Strahlenbüschel gegeben, das, von einem Punkt des Objektraumes ausgehend, sich in einem Punkt des Bildraumes trifft. Möge von einem Nachbarpunkt in der Richtung $d\mathfrak{a}$ ein zusammenhängendes Strahlenbüschel sich im Bildraum in der Richtung $d\mathfrak{a}'$ vom Bildpunkt aus vereinigen. Dann erhält man für alle Strahlen die Gleichung

$$n' \mathfrak{s}'\, d\mathfrak{a}' - n\, \mathfrak{s}\, d\mathfrak{a} = dE, \tag{50}$$

in der $d\mathfrak{a}'$, $d\mathfrak{a}$, dE Konstanten sind. Dividieren wir durch $dl = |d\mathfrak{a}$ und setzen die Vergrößerung

$$\frac{dl'}{dl} = \beta', \tag{51}$$

so finden wir aus (50) den bekannten Kosiussatz:

Satz 13. Damit ein Linienelement durch stetig auseinander übergehende Strahlenbüschel punktförmig abgebildet wird, ist notwendig, daß für alle Strahlen gilt:

$$n' \beta' \cos \varepsilon' - n \cos \varepsilon = \text{Const.} \tag{52}$$

Der Fall der Abbildung eines Linienelements der unendlich fernen Ebene führt auf Gleichung (45). Für alle Strahlen muß gelten

$$n' s' d\mathfrak{a}' + n\mathfrak{a} d\mathfrak{s} = dE.$$

Zählen wir $\mathfrak{a}$ von einem ausgezeichneten Strahl aus, so gilt, wenn wir durch $d\alpha$ dividieren und

$$\frac{dl'}{d\alpha} = f \tag{53}$$

die Brennweite nennen,

$$n' \cos \varepsilon' f + n h \cos \varphi = \frac{dE}{d\alpha}, \tag{54}$$

wo h die Entfernung eines beliebigen objektseitigen Strahles vom Hauptstrahl und φ den Winkel bedeutet, den die Ebene durch Strahl und Hauptstrahl mit der Ebene durch Richtung und Nachbarrichtung bildet.

Formel (52) und (54) geben die Grundlage zu einem tieferen Einblick in die Abbildungstheorie.

Zur Geschichte des vorliegenden Problems wäre zu bemerken, daß Bruns 1890 in seinem Buche das Eikonal zum erstenmal eine Betrachtung angestellt hatte, die der obigen sehr nahe kommt. Die in unserer Arbeit angewandte Mannigfaltigkeit a bzw. a' sind dort speziell gewählt als zwei Ebenen, und auch die Parameterwahl ist eine spezielle. Es gelang ihm, aus seinem Ansatz den Malusschen Satz sowohl, als auch das Kosinusgesetz unter gewissen speziellen Annahmen abzuleiten. Weitere Zusammenhänge zu finden, verbot die Parameterwahl. T. Smith brachte 1922/23 Kosinusbedingung und Brechungsgesetz in einen formalen Zusammenhang. Aus den letzten Jahren 1924/28 datieren die Bemühungen von M. Boegehold und Verfasser, das Cosinusgesetz in der allgemeinsten Form aufzustellen. Hierbei fand M. Boegehold allerdings nur für Normalensysteme eine mit Formel (1) übereinstimmende Gleichung, die er in kurzem publizieren wird. Weitere Folgerungen wurden von ihm nicht gezogen; jedoch ist das der erste Fall, in dem man sich von der Beschränkung der Brunsschen Koordinaten befreite. Der allgemeine, hier veröffentlichte Satz wurde jedoch unabhängig davon mit wesentlich anderen Hilfsmitteln abgeleitet. Zur Literatur vergleiche die Arbeit des Verfassers, ZS. f. Instrkde. 1928, Heft 11, S. 530—540.

(Mitteilung aus der Heliophysikalischen Abteilung des Physikalischen Instituts der Universität Utrecht.)

Intensitätsmessungen an Fraunhoferschen Linien.

Von **M. Minnaert** und **B. van Assenbergh** in Utrecht.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1928.)

An 57 Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums zwischen λ 4400 und λ 4550 wurde bestimmt, welche totale Energie in der Linie verschwunden ist. Die Rowlandskale wird in diesem Gebiete geeicht. Durch Kombination mit den Resultaten von Russell, Adams, Moore wird gefunden, wie die absorbierte Energie von der Anzahl absorbierender Atome N abhängt; es ergibt sich eine rohe Proportionalität mit $\sqrt{N}$, wie zu erwarten war.

1. Die „Stärke" der Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums wurde früher willkürlich in der Rowlandskale geschätzt. Wir haben Messungen im Gebiete 4400 bis 4550 Å.-E. ausgeführt, um zu bestimmen, welche totale Energie in den Linien der verschiedenen Rowlandstufen verschwunden ist. Wir erstrebten dabei nicht eine Bestimmung des wirklichen Profils, weil diese nur für sehr breite Linien möglich ist. Für schwächere Linien müssen wir uns vorläufig auf eine Messung der totalen Oberfläche der Profilkurve beschränken; denn diese Größe wird nicht durch Abbildungsfehler im Spektrographen beeinflußt, und wenn die Methode der Intensitätsmessung richtig ist, können Fehler nur durch Entwicklungseffekte nach Eberhard entstehen, welche eine gegenseitige Beeinflussung benachbarter Felder der photographischen Platte verursachen.

Die Aufnahmen und die Intensitätsmessungen geschahen nach den früher beschriebenen Methoden*. Alle Intensitäten sind in „Äquivalentbreiten" angegeben, d. h. in der Breite in Å.-E., welche die Linie haben würde, wenn dieselbe totale Lichtmenge durch totale Absorption verschwunden wäre. Anders gesagt: die totale verschwundene Energie, ausgedrückt in einer Einheit gleich der Energie eines Ångström im benachbarten kontinuierlichen Spektrum.

---

* M. Minnaert, ZS. f. Phys. **45**, 610, 1927.

2. Um zu untersuchen, ob Entwicklungseffekte oder sonstige systematische Fehler auftraten, wurden einzelne Linien an vier verschiedenen Spektrogrammen gänzlich verschiedenen Aussehens gemessen:

A. Gitter, 1. Ordnung, Gebhardplatte, Eisenoxalat, 4 Å/mm.

B. Gitter, 2. Ordnung, Gebhardplatte, Eisenoxalat, 2 Å/mm.

C. Gitter, 2. Ordnung, Ilfordplatte, Metol-Hydrochinon, 2 Å/mm.

D. Prismen, Wellington Orthoprocess-Platte, Metol-Hydrochinon, 3 Å/mm.

Die Gebhardplatte, Marke „Graphos", war äußerst feinkörnig, aber unempfindlich; die Ilfordplatte, Marke „Special Rapid H. & D. 400", war grobkörnig, aber empfindlich; die Wellingtonplatte nahm eine mittlere Stellung ein.

In Tabelle 1 findet man die gemessenen Äquivalentbreiten. Die Abweichungen sind verhältnismäßig groß, aber nicht systematisch; sie entstehen für einen nicht unerheblichen Teil durch die Unsicherheit in

Tabelle 1.

λ	A	B	C	D
4489,75	—	—	0,0848	0,0969
4490,09	—	—	0,0738	0,0830
4491,41	(0,111)	0,0760	0,0794	0,0675
4494,57	(0,262)	0,231	0,191	0,158
4496,86	—	—	0,128	0,0868
4501,28	(0,149)	0,145	0,161	—
4511,90	—	—	0,0328	0,0527
4515,34	(0,120)	0,104	0,0903	0,0910
4517,15	—	—	0,0331	0,0234

der Bestimmung des kontinuierlichen Hintergrundes des Spektrums. Bei den Messungen an Platte A geschahen kleine Versehen, für welche die Korrektionen unsicher sind, so daß diese Messungen weniger zuverlässig sind.

Im folgenden wurde nur die Platte C weiter bearbeitet.

3. Es stellte sich bald heraus, daß die Schwierigkeiten in der Eichung der Rowlandskale hauptsächlich durch die Ungleichmäßigkeiten in Rowlands Schätzungen entstehen. Es war darum wichtiger, eine große Anzahl Linien mit mäßiger Genauigkeit zu messen, als eine kleine Anzahl mit großer Genauigkeit. — Dabei wurde die folgende schnelle Methode angewandt. Wir nehmen an, daß das beobachtete Profil der schwächeren Spektrallinien hauptsächlich durch den Spektrographen bestimmt ist; das wirkliche Profil wird auch einigen Einfluß haben, aber

dessen Variationen sind wohl zu vernachlässigen. Hieraus folgt, daß die Äquivalentbreite der Linie (das Areal des Profils) eine eindeutige Funktion der „Zentralintensität" ist, welche die Linie als eine auf dem Mikrophotometer registrierte Kurve (nach Umrechnung in wahre Intensität) zeigt. Wir bestimmen erst diese Funktion an einzelnen ausgewählten Linien (Fig. 1) und können dann für alle anderen Linien aus demselben Spektralgebiet die Äquivalentbreite schnell und genügend genau aus der Zentralintensität ermitteln.

Die Kurve in Fig. 1 ist eine Funktion sowohl der Eigentümlichkeiten des Spektrographen als der eigenen Form der Fraunhoferschen Linien: wahrscheinlich ändert sie sich mit der Wellenlänge und ist darum nur in einem beschränkten Teil des Spektrums brauchbar. In der Abbildung sind die Rowlandstufen bei den individuellen Punkten angegeben; man wird bemerken, wie unregelmäßig die Folge dieser Zahlen ist, während doch die korrespondierenden Punkte genügend genau auf der Kurve liegen (die Linien also wohl die normale Form haben). Hieraus ersieht man deutlich, wie die Beurteilung Rowlands auch qualitativ nicht sehr genau war.

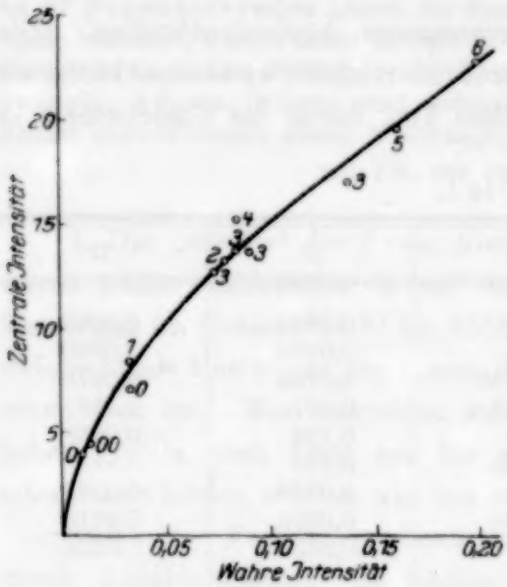


Fig. 1.
„Zentrale Intensität" als Funktion der totalen „wahren Intensität". Die zentrale Intensität ist teilweise durch die Eigenbreite der Fraunhoferschen Linien, teilweise durch den Apparat bedingt.

Mit Hilfe dieser Kurve wurde jetzt die Äquivalentbreite für alle genügend allein stehenden Linien im Gebiet 4450 bis 4550 Å.-E. bestimmt. Die Resultate findet man in Tabelle 2. Diejenigen Linien, welche durch Integration über die ganze Profilkurve gemessen wurden, sind durch das Zeichen * als besonders zuverlässig gekennzeichnet.

Die großen Schwankungen in den Werten für jede einzelne Rowlandstufe sind von derselben Größenordnung, welche Russell, Adams und Moore als Ungenauigkeit in Rowlands Schätzungen † angeben.

4. Die Eichung der Rowlandskale für die Stufen −1 bis 15 ist jetzt möglich; in Tabelle 3 und in Fig. 2 findet man die Beziehung

† H. N. Russell, W. S. Adams und Ch. E. Moore, Astrophys. Journ. **68**, 1, 1928.

Tabelle 2.

Rowland-skale	λ	Wahre Intensität (= Äquivalentbreite)	Rowland-skale	λ	Wahre Intensität (= Äquivalentbreite)
— 1	4475,30	0,0107	2	4548,77	0,0609
	4500,64	0,0150*		4550,77	0,0683
0	4457,04	0,0279	3	4485,68	0,0782
	4471,24	0,0320		4490,09	0,0738*
	4478,02	0,0179		4496,86	0,128*
	4480,59	0,0320		4515,34	0,0903
	4480,82	0,0320		4517,53	0,0683
	4497,68	0,0218		4518,03	0,0635
	4508,69	0,0147		4545,95	0,0842*
	4516,27	0,0121*		4547,85	0,0924
	4516,66	0,0252			
	4517,15	0,0331*	4	4461,66	0,134
	4527,78	0,0140		4484,22	0,0919
	4551,23	0,0164		4489,75	0,0848*
				4534,78	0,116
1	4456,33	0,0487			
	4459,75	0,0420	5	4443,81	0,155*
	4465,81	0,0271		4468,50	0,143*
	4466,94	0,0560		4501,28	0,161*
	4470,14	0,0508			
	4470,86	0,0583	6	4442,35	0,181*
	4492,69	0,0253		4447,73	0,181*
	4504,84	0,0409		4494,57	0,191*
	4509,74	0,0289		4602,95	0,111*
	4511,90	0,0328*			
	4518,34	0,0487	8	4415,13	0,405*
	4523,40	0,0302		4528,62	0,315*
				4554,03	0,175*
2	4456,62	0,0748			
	4470,48	0,0788	10	4404,76	0,649*
	4491,41	0,0794*			
	4502,22	0,0462	15	4383,55	1,044*
	4531,63	0,0509			

Tabelle 3.

Rowlandskale	Mittlere wahre Intensität	Rowlandskale	Mittlere wahre Intensität
(— 3)	(0,0032)	4	0,107
(— 2)	(0,0065)	5	0,153
— 1	0,0128	6	0,166
0	0,0233	8	0,298
1	0,0408	(10)	(0,649)
2	0,0656	(15)	(1,044)
3	0,0848		

zwischen Rowlandstufe R und mittlerer wahrer Intensität i (Äquivalentbreite). Für dies Spektralgebiet läßt die Funktion sich angenähert darstellen durch

$$i = 0{,}0233 + 0{,}0121\,R + 0{,}0028\,R^2.$$

Ein Vergleich zwischen diesen Werten und den früher gemessenen * im tiefroten Spektralgebiet zeigt deutlich, daß die wahre Intensität einer jeden Rowlandstufe nach der kurzwelligen Seite des Spektrums stark abnimmt.

5. Russell, Adams und Moore haben auf Grund der Multiplettbeziehungen bestimmt, durch wieviel absorbierende Atome die Linien der verschiedenen Rowlandstufen verursacht werden **. Wir können ihre Resultate für λ 4500 mit den unserigen kombinieren, um zu ermitteln, wie die wahre Totalintensität der Linie von der Anzahl absorbierender Atome abhängt. In Fig. 2 findet man die Kurve der Anzahl Atome eingezeichnet, und in Fig. 3 ist das Resultat der Kombination zu sehen.

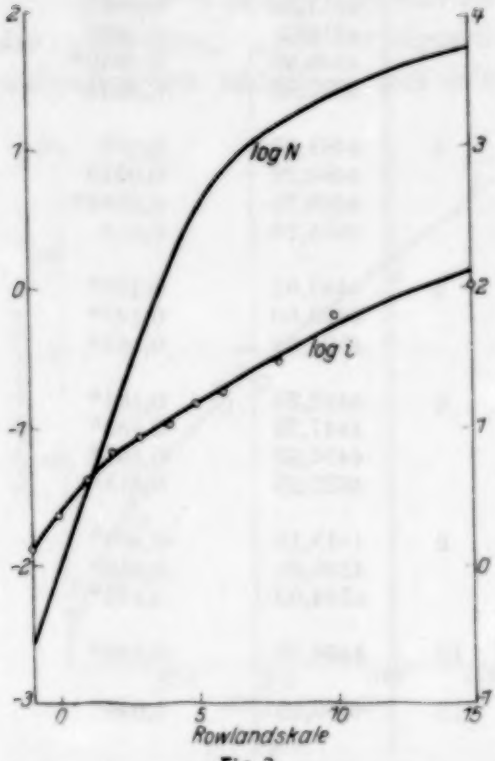


Fig. 2.
„Wahre Intensität" i (= Aquivalentbreite in Å.-E.) und Anzahl absorbierender Atome nach Russell und Adams, beide als Funktion der Rowlandstufe.

Diese Kurve können wir mit derjenigen vergleichen, welche sich aus Theorien der Fraunhoferschen Linien ergibt, wie sie durch Julius vorgeschlagen („anomale Zerstreuung" als Folge anomaler Dispersion) und von Unsöld in quantitativer Form ausgearbeitet wurden ***. Die Lichtschwächung in jedem Punkte einer Fraunhoferschen Linie ist dann eine Funktion des Absorptionskoeffizienten für diese Wellenlänge, also von $\frac{N}{(\lambda - \lambda_0)^2}$, wenn wir im Nenner einen kleinen zweiten Term vernachlässigen. Vergleichen wir also die Profilkurven von zwei Linien miteinander, so sehen wir, daß dieselbe Schwächung, welche für die erste Linie im Abstande $\Delta\lambda$ vom Kern auftritt, für die zweite im Abstande $\Delta\lambda' = \Delta\lambda \cdot \sqrt{\frac{N}{N'}}$ vorhanden ist. Die Areale der Profilkurven müssen

* M. Minnaert, l. c.
** H. N. Russell, W. S. Adams und Ch. E. Moore, Astrophys. Journ. **68**, 1, 1928.
*** A. Unsöld, ZS. f. Phys. **46**, 756, 1928.

also proportional der Wurzel aus der Anzahl absorbierender Atome zunehmen: $J \sim \sqrt{N}$.

Diese Beziehung, welche Unsöld schon an den Flügeln von Dublettlinien bestätigt hat, muß auch im allgemeinen Sinne gültig sein. Um zu beurteilen, ob das der Fall ist, wurde $\log i$ in Fig. 3 als Funktion von $\log N$ gezeichnet; in diesen Koordinaten würde die theoretische Abhängigkeit durch eine Gerade mit der Neigung 1 : 2 dargestellt werden.

Die Übereinstimmung ist im allgemeinen nicht unbefriedigend. Für schwache Linien (Rowlandstufe — 1 bis 2) stimmt das Gesetz. Für mittelstarke Linien (3 bis 8) tritt eine systematische Abweichung auf, in dem Sinne, daß die Absorptionslinien weniger dunkel sind, als nach der

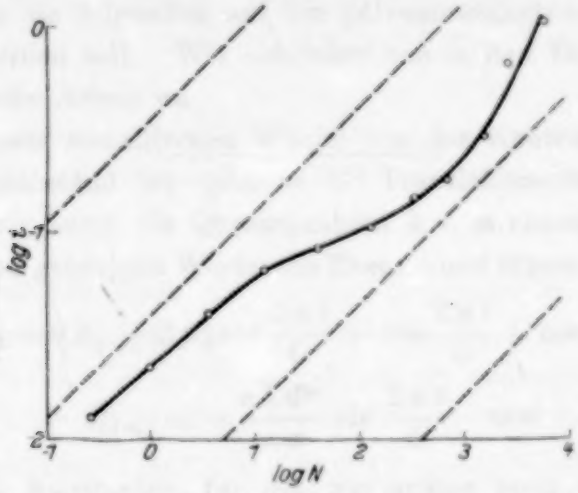


Fig. 3. Totale absorbierte Intensität als Funktion der Anzahl absorbierender Atome.

Theorie zu erwarten war. Es scheint uns ausgeschlossen zu sein, daß eine solche Abweichung (bis zum Faktor 2,2) durch Meßfehler erklärt werden könnte; und unwahrscheinlich ist auch, daß sie durch Ungenauigkeit der Schätzungen Rowlands entstehen würde, da eine genügende Zahl Linien zur Verfügung stand. Es waren nur zwei starke Linien in diesem Intervall vorhanden, so daß die Kurve in ihrem letzten Teile unsicher ist.

Es ist am wahrscheinlichsten, daß die Abweichungen von der theoretisch zu erwartenden Neigung dadurch zu erklären sind, daß die Theorie Unsölds sich nicht ohne weiteres auf die zentralen Teile der Linien anwenden läßt. Doch soll die Proportionalität von i und $\sqrt{N}$ sehr allgemein gelten, sobald man annimmt, daß die austretende Lichtintensität eine Funktion des Absorptionskoeffizienten ist, und daß dieser proportional $\frac{N}{(\lambda - \lambda)^2}$ ist.

Die gute Übereinstimmung mit der theoretischen Neigung für die schwachen Fraunhoferschen Linien veranlaßt uns, die Kurve für die schwächsten Linien zu extrapolieren, deren direkte Messung nicht leicht ist. Der Tabelle von Russell, Adams und Moore entnehmen wir die Werte von N; die berechneten i sind in unserer Tabelle 3 in Klammern eingetragen.

Die hier mitgeteilten Zahlen sind nur im Mittel richtig; die Einzelwerte können sicher genauer mit einer verbesserten Methodik bestimmt werden, welche wir jetzt ausarbeiten. Wir hoffen, alsbald auch in anderen Gebieten des Sonnenspektrums die Fraunhoferschen Linien untersuchen zu können.

Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte.

Von **Rudolf Peierls** in Leipzig.

(Eingegangen am 24. Dezember 1928.)

Es wird gezeigt, daß man aus den Blochschen Rechnungen qualitativ richtige Aussagen über die galvanomagnetischen Effekte erhält, insbesondere beide Vorzeichen des Halleffekts, die die Sommerfeldsche Theorie noch nicht lieferte, und die Größenordnung der Widerstandsänderung.

Bloch hat kürzlich* eine Theorie der metallischen Leitfähigkeit entwickelt, die die Sommerfeldsche Theorie** durch genauere Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter verfeinert, und die im folgenden auf die galvanomagnetischen Effekte verallgemeinert werden soll. Wir schließen uns in den Bezeichnungen eng an die Blochsche Arbeit an.

§ 1. In einem metallischen Würfel von der Kantenlänge $K = aG$ wo a der Atomabstand ist, gibt es G^3 Translationszustände für jedes Elektron, die wir durch die Quantenzahlen k, l, m charakterisieren. Die zu einem Zustand gehörigen Werte von Energie und Strom sind (l. c. S. 566):

$$\left.\begin{aligned} E_{klm} &= E_0 - 2\beta\left(\cos\frac{2\pi k}{G} + \cos\frac{2\pi l}{G} + \cos\frac{2\pi m}{G}\right), \\ s^x_{klm} &= e\,\frac{a\,h\,\Phi^x}{\pi\,m}\sin\frac{2\pi k}{G} \quad \text{usw.} \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

β und Φ^x sind Konstanten, für die wir später noch eine Relation gewinnen werden. Ferner leitet Bloch, indem er das Elektron durch ein spezielles Wellenpaket ersetzt, die zeitliche Änderung der Bewegung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes F ab. Das Elektron habe eine Wellenfunktion, entwickelt nach Eigenfunktionen des Systems ohne äußeres Feld: $\psi = \sum c_{klm}\,\psi_{klm}$. Dann ist [l. c. Gleichung (48)]

$$\frac{d}{dt}|c_{klm}|^2 = -\frac{KeF}{h}\cdot\frac{\partial}{\partial k}|c_{klm}|^2. \tag{2}$$

Diese Gleichung hat folgende merkwürdige Konsequenz: Für $k > \frac{G}{4}$ nimmt nach (1) mit wachsendem k der Strom ab, d. h. im Felde wird ein solches Elektron verzögert, statt beschleunigt zu werden. Diese Tatsache ist so unanschaulich, daß es notwendig erscheint, ihre Richtigkeit möglichst ohne Vernachlässigungen und Annahmen zu beweisen.

---

* F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928, im Folgenden als l. c. zitiert.

** A. Sommerfeld, ebenda **47**, 1, 1928.

Zunächst: Dieser Effekt tritt bereits klassisch auf, sobald nur die durch (1) gegebene gegenseitige Abhängigkeit von Energie und Strom vorhanden ist. Denn wenn sich das Elektron mit dem Felde bewegt, so nimmt die potentielle Energie ab, die kinetische Energie des Elektrons also zu, d. h., da l und m wegen der Symmetrie ungeändert bleiben, wächst k. Für $k > \frac{G}{4}$ nimmt dann s_x ab.

Diese Überlegung überträgt sich einfach auf die Quantenmechanik. Ist (zur Abkürzung in einem Freiheitsgrad)

$$\psi = \sum c_k \psi_k \tag{3}$$

die Wellenfunktion, entwickelt nach Eigenfunktionen der Bewegung ohne äußeres Feld, so gilt nach Dirac*

$$\dot{c}_k = -\frac{2\pi i}{h} e F \sum_i x_{ik} c_i \tag{3a}$$

mit

$$x_{ik} = \int x \psi_i \bar{\psi}_k \, dx. \tag{3b}$$

In unserem Falle ist zwar $x\psi_i$ nicht entwickelbar, weil es die periodische Randbedingung nicht befriedigt $[(x\psi_i)_0 \neq (x\psi_i)_K]$. Nimmt man aber an, daß das Elektron zu Beginn im Innern des Metalls ist, so verschwindet (3) am Rande, und $x\psi$ ist entwickelbar. Man sieht leicht, daß dann (3a) und (3b) richtig bleiben. Rechnen wir das Feldpotential nicht zur Energie, so ist das System nicht konservativ, und wir erhalten für die Änderung der Energie:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \sum c_k \bar{c}_k E_k = -\frac{2\pi i}{h} e F \sum_{i,k} (\bar{c}_k c_i x_{ik} - c_k \bar{c}_i x_{ki}) E_k$$

$$= -\frac{2\pi i}{h} e F \sum c_i \bar{c}_k x_{ik} (E_k - E_i). \tag{4}$$

Aus der Schrödingergleichung und (3a):

$$x_{ik}(E_k - E_i) = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \int_0^K x \left(\bar{\psi}_k \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2} - \psi_i \frac{\partial^2 \bar{\psi}_k}{\partial x^2} \right) dx$$

$$= \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left\{ \left[x \left(\psi_k \cdot \frac{\partial \psi_i}{\partial x} - \psi_i \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial x} \right) \right]_0^K - \int_0^K \left(\bar{\psi}_k \frac{\partial \psi_i}{\partial x} - \psi_i \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial x} \right) dx \right\}. \tag{5}$$

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.

Setzen wir (5) in (4) ein, so fällt bei der Summation der integrierte Term fort, weil $\sum c_k \psi_k$ am Rande verschwindet.

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{h}{2\pi i m} e F \sum c_i c_k \int_0^K \left(\bar{\psi}_k \frac{\partial \psi_i}{\partial x} - \psi_i \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial x}\right) dx = -\frac{eF}{m} \cdot p,$$

wo $-\frac{ep}{m}$ der Strom des Elektrons ist. Bei mit dem Felde gerichtetem Impuls muß also die Energie des Elektrons zunehmen, woraus wieder nach (1) die Abnahme des Impulses folgt.

(1) enthält nur eine unabhängige Aussage, denn wie wir zeigen wollen, gilt auch für diesen Fall die de Broglie sche Relation*:

$$\frac{\partial E_{klm}}{\partial k} = -\frac{h}{m} \cdot p^x_{klm}. \tag{6}$$

Es seien ψ_{klm} und $\psi_{k'lm}$ zwei Eigenfunktionen, für die $k - k' \ll G$. Wir werden später zum $\lim G \to \infty$ übergehen und k als kontinuierlich variabel ansehen. Es ist nach der Wellengleichung, der ψ_k und $\psi_{k'}$ genügen:

$$\Delta \psi_k \cdot \bar{\psi}_{k'} - \psi_k \Delta \bar{\psi}_{k'} = \mu (E_{k'} - E_k) \psi_k \bar{\psi}_{k'} \quad \left(\mu = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\right).$$

Über ein Elementarparallelepiped integriert:

$$\left[\frac{\partial \psi_k}{\partial x} \bar{\psi}_{k'} - \psi_k \frac{\partial \bar{\psi}_{k'}}{\partial x}\right] = \mu \cdot (E_{k'lm} - E_{klm}) \int \psi_k \bar{\psi}_{k'} d\tau. \tag{7}$$

Die eckige Klammer meint die Differenz der Integrale über die rechte und linke Seitenfläche. Wegen der Periodizität des Potentials im Kristall ist nun (l. c. S. 559) $\psi_{klm} = e^{\frac{2\pi i}{K}(kx + ly + mz)} \cdot u_{klm}$, wo u_{klm} langsam veränderlich in k, l, m und periodisch im Atomabstand. Für $\frac{k - k'}{G} \ll 1$ kann man offenbar setzen:

$$\psi_{k'lm} = e^{2\pi i \frac{k' - k}{K} x} \psi_{klm},$$

$$\frac{\partial \psi_{k'lm}}{\partial x} = 2\pi i \frac{k' - k}{K} \psi_{klm} \cdot e^{2\pi i \frac{k' - k}{K} x} + \frac{\partial \psi_{klm}}{\partial x} \cdot e^{2\pi i \frac{k' - k}{K} x}.$$

Also wird (7) bis auf Glieder höherer Ordnung in $\frac{k' - k}{K}$

$$\left(e^{2\pi i \frac{k' - k}{K} a} - 1\right) \int \left(\frac{\partial \psi_{klm}}{\partial x} \bar{\psi}_{klm} - \frac{\partial \bar{\psi}_{klm}}{\partial x} \psi_{klm}\right) df$$

$$= \mu (E_{k'} - E_k) \int \psi_{klm} \bar{\psi}_{klm} \, dx \, dy \, dz.$$

* L. de Broglie, Ann. de phys. (10) **3**, 22, 1926.

Links ist über eine Ebene $x = \text{const}$, rechts über ein Elementarparallelepiped zu integrieren. Wegen

$$G^2 \cdot \frac{h}{4\pi i} \int \left(\frac{\partial \psi_{klm}}{\partial x} \bar{\psi}_{klm} - \frac{\partial \bar{\psi}_{klm}}{\partial x} \psi_{klm} \right) df = p^x_{klm}$$

und $G^3 \cdot \int \psi_{klm} \bar{\psi}_{klm} d\tau = 1$:

$$-\frac{8\pi^2}{h} \frac{k' - k}{K} a \cdot p^x_{klm} = \frac{8\pi^2 m}{G h^2} (E_{k'} - E_k) \; p^x_{klm} = \frac{m}{h} \cdot \frac{E_{k'} - E_k}{k' - k},$$

was in der Grenze für $k' - k \to 0$ in (6) übergeht. Diese Formel steht in engem Zusammenhang mit der de Broglieschen Relation zwischen Wellenlänge, Phasen- und Gruppengeschwindigkeit. Übrigens ist hierdurch natürlich eine Beziehung zwischen den Konstanten β und Φ^x der Gleichungen (1) gegeben, die die Zahl der willkürlichen Konstanten verringert. (1) enthält als wesentliche Annahme nur noch, daß die Elektronen stark gebunden sind, d. h. daß die Austauschenergie zwischen den Plätzen im Gitter klein ist gegen die Anregungsspannung der Atome.

Wir wollen schließlich noch zeigen, daß die Gleichung (2) unabhängig von dem von Bloch benutzten speziellen Kennardschen Wellenpaket ist. Wegen (3a) brauchen wir nur das Integral $\int x \psi_{klm} \bar{\psi}_{k'l'm'} d\tau$ zu berechnen. Der bequemeren Schreibweise wegen sei wieder in einem Freiheitsgrad gerechnet:

$$\int_{-\frac{K}{2}}^{\frac{K}{2}} x \psi_k \psi_{k'} dx = \int x e^{\frac{2\pi i}{K}(k-k')x} u_k \bar{u}_k dx$$

$$= \sum_{a=-\frac{G}{2}}^{\frac{G}{2}} e^{\frac{2\pi i}{G}(k-k')a} \cdot \int_0^a (x + \alpha a) e^{\frac{2\pi i}{K}(k-k')x} u_k \bar{u}_{k'} dx.$$

Wegen $\sum_\alpha e^{\frac{2\pi i}{G}(k-k')\alpha} = 0$ für $k \neq k'$

$$x_{kk'} = a \sum_\alpha \alpha \cdot e^{\frac{2\pi i}{G}(k-k')\alpha} \cdot \int_0^a e^{\frac{2\pi i}{K}(k-k')x} u_k \bar{u}_{k'} dx.$$

In der Grenze für große G $(a \to 0)$ geht das Integral in $\int_0^a u_k \bar{u}_k dx = \frac{1}{G}$ über:

$$x_{kk'} = \frac{a}{e^{\frac{2\pi i}{G}(k-k')} - 1} \sim \frac{K}{2\pi i (k - k')}.$$

Dies in (3) eingesetzt, liefert (2) für große G.

§ 2. Wir nehmen nun an, daß außer dem elektrischen Feld F in der x-Richtung ein Magnetfeld H in der z-Richtung wirkt. Es ist also der Hamiltonfunktion ein Glied

$$\frac{eH}{mc}(xp_y - yp_x) + \left(\frac{eH}{mc}\right)^2 \cdot (x^2 + y^2) \tag{8}$$

hinzuzufügen. Dann wird die Geschwindigkeit*

$$\left.\begin{aligned} v_x &= \frac{h}{4\pi i m}\int\left[\left(\psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x} - \psi\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) + \frac{eH}{mc}y\psi\bar{\psi}\right]d\tau, \\ v_y &= \frac{h}{4\pi i m}\int\left[\left(\psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial y} - \psi\frac{\partial\psi}{\partial y}\right) - \frac{eH}{mc}x\psi\bar{\psi}\right]d\tau. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die in (9) sichtbare Abhängigkeit vom Koordinatenanfangspunkt ist nur scheinbar, denn durch das letzte, der Zentrifugalkraft entsprechende Glied in (8) wird diese Abhängigkeit gerade kompensiert. Wir werden (9) nur brauchen, um den von allen Elektronen herrührenden Gesamtstrom zu berechnen. Dann ist aber $\psi\bar{\psi}$ im ganzen Metall im Mittel konstant, und man kann das Koordinatensystem so wählen, daß $\int x\psi\bar{\psi}\,d\tau = 0$ usw. Man sieht durch eine etwas umständliche Rechnung, daß dann gleichzeitig das zweite Glied in (8) keinen Beitrag zu (12) liefert. Entsprechend (3a) und (3b) haben wir jetzt die Integrale $\frac{h}{2\pi i}\int x\frac{\partial\psi}{\partial y}\bar{\psi}_{klm}\,d\tau$ zu bestimmen.

Mit

$$x\psi = \sum \alpha_{k'l'm'}\psi_{k'l'm'} \tag{10}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\int x\frac{\partial\psi}{\partial y}\psi_{klm}d\tau = \frac{h}{2\pi i}\sum\alpha_{k'l'm'}\int\frac{\partial\psi_{k'l'm'}}{\partial y}\bar{\psi}_{klm}\,d\tau.$$

$\frac{\partial}{\partial y}$ ist aber ein Operator, der die Gruppe der Translationen um Vielfache des Gitterabstands zuläßt, also verschwindet das obige Integral, falls $\psi_{k'l'm'}$ und ψ_{klm} zu verschiedenen Darstellungen dieser Gruppe gehören, d. h. falls nicht $k = k'$, $l = l'$, $m = m'$. Es bleibt

$$\frac{h}{2\pi i}\alpha_{klm}\int\frac{\partial\psi_{klm}}{\partial y}\bar{\psi}_{klm}\,d\tau = \alpha_{klm}\,p^y_{klm}. \tag{11}$$

Nun ist wegen (10), (2) und (3a)

$$\alpha_{klm} = \frac{K}{h}\frac{\partial c_{klm}}{\partial k}.$$

* Vgl. z. B. O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927, Gleichung (18).

Es wird also, wenn außer dem Magnetfeld noch ein elektrisches Feld in der x- und y-Richtung wirksam ist:

$$\frac{d}{dt}|c_{klm}|^2 = \frac{Ke}{h}\Big[-F_x\frac{\partial|c_{klm}|^2}{\partial k} - F_y\frac{\partial|c_{klm}|^2}{\partial l} + \frac{H}{mc}\Big(p^y_{klm}\frac{\partial|c_{klm}|^2}{\partial k} - p^x_{klm}\frac{\partial|c_{klm}|^2}{\partial l}\Big)\Big]$$

oder, für die Verteilung aller Elektronen, mit

$$\xi = \frac{2\pi k}{G}, \qquad \eta = \frac{2\pi l}{G}, \qquad \zeta = \frac{2\pi m}{G}$$

$$\frac{d}{dt}f(\xi\eta\zeta) = \frac{2\pi ea}{h}\Big|-F_x\frac{\partial f}{\partial\xi} - F_y\frac{\partial f}{\partial\eta} + \frac{H}{mc}\Big(p^y\frac{\partial f}{\partial\xi} - p^x\frac{\partial f}{\partial\eta}\Big)\Big|, \quad (12)$$

in Analogie zur entsprechenden Formel der klassischen Mechanik*.

Wir haben andererseits den Einfluß der Wärmebewegung zu berücksichtigen und dann $f(\xi\eta\zeta)$ durch die Forderung $\frac{df}{dt} = 0$ zu bestimmen. Diese Rechnung wird bei Bloch unter der vereinfachenden Annahme s^x prop. ξ, E prop. $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ durchgeführt. Diese Annahme bedeutet entweder den Grenzfall freier Elektronen, oder daß sich die Elektronen wesentlich in den Zuständen $|k|, |l|, |m| \ll \frac{G}{4}$ befinden, und schließt das in § 1 diskutierte Phänomen aus. Die strenge Rechnung wird sehr kompliziert, wir wollen sie nur in zwei Grenzfällen durchführen, nämlich in dem von Bloch behandelten und in dem Falle, wo die Elektronen, auf die es ankommt, in den Zuständen $\left|\frac{G}{2} - k\right| \ll 1$ usw. sind.

Man wird nun die Verteilung ansetzen

$$f(\xi, \eta, \zeta) = f_0(\xi, \eta, \zeta) + \chi_1 \sin\xi + \chi_2 \sin\eta.$$

f_0 ist die Fermiverteilung, χ_1 und χ_2 Funktionen, von denen wir nur mehr näherungsweise annehmen können, daß sie nur von der Energie abhängen. Ferner werden χ_1 und χ_2 nur dort wesentlich $\neq 0$ werden, wo $\frac{\partial f_0}{\partial E} \neq 0$ ist, d. h. für tiefe Temperaturen, also entartete Statistik in der Umgebung eines kritischen Wertes E_1. Außerhalb dieses Bereiches ist offenbar, wie man aus (12) und l. c. Gleichung (75) sieht, die Stationäritätsbedingung mit $\chi_1 = \chi_2 = 0$ erfüllt. Wir unterscheiden die beiden Grenzfälle [vgl. (1)]

$$\begin{aligned} &\text{a)}\ E_1 - E_0 \ll 3\beta, \\ &\text{b)}\ E_0 + 6\beta - E_1 \ll 3\beta \end{aligned} \quad (13)$$

* Siehe z. B. A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 43, 1928, Gleichung (65).

und definieren im Falle

$$\left.\begin{array}{lllll} \text{a)} & \bar{\xi} = \xi, & \bar{\eta} = \eta, & \bar{\zeta} = \zeta, \\ \text{b)} & \bar{\xi} = \pi - \xi, & \bar{\eta} = \pi - \eta, & \bar{\zeta} = \pi - \zeta. \end{array}\right\} \tag{14}$$

Offenbar sind in beiden Fällen $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta} < \pi$. Wir ersetzen E näherungsweise durch

$$\left.\begin{array}{l} E(\xi, \eta, \zeta) = \text{const} + \bar{\beta}(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2), \\ \text{mit } \bar{\beta} = \begin{cases} \beta \text{ im Falle a,} \\ -\beta \quad \text{„} \quad \text{„ b} \end{cases} \end{array}\right\} \tag{15a}$$

(die additive Konstante lassen wir fortan stets fort) und den Strom durch

$$s^x(\xi, \eta, \zeta) = \frac{e\tau}{mc}\bar{\xi}, \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{ah\Phi^x}{\pi}. \tag{15b}$$

Mit diesen Bezeichnungen und der Vorwegnahme der Tatsache, daß das Blochsche Integral (77) nur dann einen Beitrag liefert, wenn $E + h\nu$ und $E - h\nu$ noch in der Nähe des kritischen Wertes liegen, also auch für $E_{k'l'm'} = E_{klm} - h\nu$ die Gültigkeit von (15a) angenommen werden darf, läßt sich die Blochsche Ableitung von Gleichung (77) wörtlich übertragen, und wir bekommen statt des dortigen (78):

$$\begin{aligned} & B \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \Big\{ (\bar{\xi}\chi_1 + \bar{\eta}\chi_2) \cdot \frac{f_0(E + kTx)\, e^x + f(E - kTx)}{f_0(E)} \\ & - [\bar{\xi}\chi_1(E + kTx) + \bar{\eta}\chi_2(E + kTx)] \frac{f_0(E)}{f_0(E + kTx)} \\ & - [\bar{\xi}\chi_1(E - kTx) + \bar{\eta}\chi_2(E - kTx)] \frac{f_0(E)\, e^x}{f_0(E - kTx)} \Big\} \frac{x^2\, dx}{e^x - 1} \\ & + \frac{B'}{E} \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \cdot \int_0^{\Theta/T} \Big\{ \Big[\bar{\xi}\chi_1(E + kTx) + \bar{\eta}\chi_2(E + kTx) \frac{f_0(E)}{f_0(E + kTx)} \\ & + (\bar{\xi}\chi_1(E - kTx) + \bar{\eta}\chi_2(E - kTx) \Big] \cdot \frac{f_0(E)\, e^x}{f_0(E - kTx)} \Big\} \frac{x^4\, dx}{e^x - 1} \\ & = 2\beta \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E}(F_x\bar{\xi} + F_y\bar{\eta}) + \frac{H\tau}{mc}(\bar{\xi}\chi_2 \cos\eta - \bar{\eta}\chi_1 \cos\xi). \end{aligned} \tag{16}$$

Es ist zu beachten, daß auf der rechten Seite nicht $\bar{\beta}$, sondern β steht, was davon herrührt, daß nach ξ, η, ζ, nicht nach $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$ zu differenzieren ist, wenn man $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ bildet. Insbesondere ist also für verschwin-

dendes Magnetfeld kein Unterschied zwischen Fall a und b und die Formel ist identisch mit der Blochschen. Die Tatsache, daß sich für die Leitfähigkeit dasselbe ergibt, obwohl man das in § 1 diskutierte Phänomen in Rechnung gestellt hat, erklärt sich anschaulich folgendermaßen: Man hat ja nicht ein Elektron, sondern eine ganze Gesamtheit, die alle Zustände zwischen zwei Werten von k erfüllt und sich unter dem Einfluß eines Feldes F in der x-Richtung zu wachsenden k-Werten verschiebt. Dabei wird zwar der von den Elektronen mit $k > \frac{G}{4}$ herrührende Strom verkleinert, der von den mit $k < -\frac{G}{4}$ herrührende vergrößert, aber da sich die Verteilung als Ganzes verschiebt, so ist das Resultat dasselbe, als wäre ein Elektron von dem Zustand mit dem größten negativen k in den mit dem größten positiven k übergegangen. In der hier durchgeführten Näherung ist also der Verlauf der Stromwerte als Funktion von k weitgehend gleichgültig für die Leitfähigkeit. Man sieht aber aus (16) auch, daß er nicht mehr gleichgültig ist für den Halleffekt, da im Falle b $\cos\xi$ und $\cos\eta$ negativ, im Falle a positiv sind. H erscheint also im zweiten Falle mit -1 multipliziert. Diese Tatsache wird sich als die Ursache des anomalen Halleffekts (wir wollen die in der Literatur übliche Bezeichnung „positiv“ beibehalten) erweisen.

Streng ist (16) nicht lösbar, wenn χ_1 und χ_2 nur Funktionen von E sind, d. h. die zugrundeliegende Funktionalgleichung ist nicht separierbar. Es wird aber in den hier betrachteten Grenzfällen bis auf Glieder zweiter Ordnung richtig sein, $\cos\xi$ und $\cos\eta$ durch δ zu ersetzen, wo

$$\delta = \begin{cases} +1 & \text{im Falle a,} \\ -1 & \text{„ \quad „ b.} \end{cases} \tag{17}$$

Wir erhalten, nach Division durch $\bar{\xi}$ bzw. $\bar{\eta}$:

$$B\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \Big\{ \chi_1 \cdot \frac{f_0(E+kTx)\,e^x + f_0(E-kTx)}{f_0(E)} - \chi_1(E+kTx)\frac{f_0(E)}{f_0(E+kTx)}$$

$$- \chi_1(E-kTx)\frac{f_0(E)\,e^x}{f_0(E-kTx)} \Big\} \frac{x^2\,dx}{e^x-1} + \frac{B'}{E}\cdot\left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \int_0^{\Theta/T} \Big\{ \chi_1(E+kTx)\frac{f_0(E)}{f_0(E+kTx)}$$

$$+ \chi_1(E-kTx)\frac{f_0(E)\,e^x}{f_0(E-kTx)} \Big\} \frac{x^4\,dx}{e^x-1} = 2\beta\frac{\partial f_0}{\partial E}F_x + \delta\frac{H\tau}{mc}\chi_2 \tag{18}$$

und eine entsprechende Gleichung. Die Auflösung dieser Integralgleichungen ist für tiefe Temperaturen sehr schwierig. Um wenigstens

qualitativ etwa über die Effekte zu erfahren, wollen wir $T \gg \Theta$ annehmen. Dann kann man in (18) wegen $x \ll 1$

$$f_0(E + kTx) = f_0(E - kTx) = f_0(E)$$

und

$$\chi_1(E + kTx) = \chi_1(E - kTx) = \chi_1(E) \text{ usw.}$$

setzen und erhält durch eine leichte Umformung:

$$\left.\begin{aligned} C \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)\left(\frac{\beta}{E}\right)^{3/2} \cdot \chi_1 &= \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot F_x + \frac{\delta}{2\beta} \cdot \frac{H\tau}{mc}\chi_2, \\ C \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)\left(\frac{\beta}{E}\right)^{3/2} \cdot \chi_2 &= \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot F_y - \frac{\delta}{2\beta} \cdot \frac{H\tau}{mc}\chi_1. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Oder zunächst bis auf Glieder der Ordnung H^2:

$$\chi_1 = \frac{\partial f_0}{\partial E}\left[F_x \frac{1}{C}\frac{\Theta}{T}\left(\frac{E}{\beta}\right)^{3/2} + F_y \frac{H\tau}{mc}\frac{1}{C^2}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\left(\frac{E}{\beta}\right)^3 \frac{\delta}{2\beta}\right],$$

und entsprechend χ_2. Dann wird für die Stromdichte in der x-Richtung:

$$I_x = \frac{e\tau}{ma^3} \cdot \frac{1}{8\pi^3}\int\int\int \bar{\xi}^2 \chi_1 \, d\bar{\xi}\, d\bar{\eta}\, d\bar{\zeta}.$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß für eine langsam veränderliche Funktion $\varphi(E)$: $\int \frac{\partial f_0}{\partial E}\varphi(E)\,dE = \varphi(E_1)$ ist, wo E_1 der „kritische Wert" der Fermiverteilung ist:

$$I_x = \frac{e\tau}{ma^3}\frac{1}{6\pi^2} \cdot \left\{\frac{F_x}{C\beta}\frac{\Theta}{T} \cdot \left(\frac{E_1}{\beta}\right)^3 + \frac{\delta F_y}{2C^2\beta^2} \cdot \frac{H\tau}{mc} \cdot \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\left(\frac{E_1}{\beta}\right)^{9/2}\right\},$$

$$I_y = \frac{e\tau}{ma^3}\frac{1}{6\pi^2}\left\{\frac{F_y}{C\beta} \cdot \frac{\Theta}{T}\left(\frac{E_1}{\beta}\right)^3 - \frac{\delta F_x}{2C^2\beta^2}\frac{H\tau}{mc}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\left(\frac{E_1}{\beta}\right)^{9/2}\right\}.$$

§ 3. Beim Halleffekt ist $I_y = 0$. Daraus entsteht also ein Gegenfeld F_y:

$$F_y = F_x \cdot H \cdot \frac{\delta\tau}{2mc\beta C} \cdot \frac{\Theta}{T}\left(\frac{E_1}{\beta}\right)^{3/2}$$

oder, weil

$$F_x = \frac{6\pi^2 ma^3}{e\tau} C\beta \cdot \frac{T}{\Theta}\left(\frac{\beta}{E_1}\right)^3 I_x,$$

wird

$$F_y = \delta H I_x \cdot \frac{3\pi^2 a^3}{ec} \cdot \left(\frac{\beta}{E_1}\right)^{3/2}.$$

E_1 bestimmt sich daraus, daß die Zahl der Quantenzellen mit $E < E_1$ gleich der Zahl der Elektronen sein muß. Mit den Abkürzungen:

$n = \frac{N}{G^3}$ = Zahl der Leitungselektronen pro Atom, λ = Zahl der Quantenzellen im ungestörten Atom:

$$\left(\frac{E_1}{\beta}\right)^{3/2} = \begin{cases} \frac{6\pi^2 n}{2\lambda} & \text{im Falle a,} \\ 6\pi^2\left(1 - \frac{n}{2\lambda}\right) & \text{“ “ b.} \end{cases}$$

Also die Hallkonstante

$$R = \frac{F_y}{H \cdot I_x} = \begin{cases} -\frac{2a^3}{ec\frac{n}{2\lambda}} & \text{(a)} \\ +\frac{2a^3}{ec\left(1 - \frac{n}{2\lambda}\right)} & \text{(b)} \end{cases} \qquad (20)$$

Dieser Wert stimmt größenordnungsmäßig mit dem Sommerfeldschen überein, wenn nicht gerade $\frac{n}{2\lambda}$ bzw. $1 - \frac{n}{2\lambda}$ sehr klein wird. n und λ sind beide von der Größenordnung 1. (a^3 ist das Atomvolumen, das Sommerfeldsche n ist unser n/a^3.)

Das Vorzeichen hängt wesentlich von der Besetzungszahl $x = \frac{n}{2\lambda}$ ab. Ist x klein, so hat man Fall a, also negativen, ist x ungefähr 1, Fall b und positiven (anomalen) Halleffekt. Die ganze Rechnung ist auch ohne Vernachlässigung symmetrisch zum Falle $x = \frac{1}{2}$, so daß in diesem Falle kein Halleffekt auftreten wird. Diese Tatsache hängt zusammen mit dem von Pauli* gefundenen Reziprozitätsgesetz zwischen freien und „besetzten“ Plätzen im Atom, gilt aber hier nur für tiefe Temperaturen, bei denen man $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ als symmetrisch in E_1 ansehen kann. Die Leitfähigkeit verschwindet für $x = 0$ und $x = 1$, im ersten Falle, weil keine Leitungselektronen da sind, im zweiten Falle, weil alle Plätze besetzt sind.

A priori läßt sich über diese Besetzungszahlen wenig aussagen. Sie sind zwar bei freien Atomen bekannt, doch kommen bei dem gegenseitigen Einfluß der Atome zwei Einflüsse dazu: Erstens wird β unter Umständen vergleichbar mit der Anregungsenergie, so daß ein „Ausweichen“ in angeregte Zustände des ungestörten Atoms möglich ist, andererseits kann

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

z. B. von zwei ursprünglich gleichen Termen einer durch die Störung um einen Betrag verschoben werden, der größer als β ist. Man kann darüber keine Aussagen machen, ohne die Wechselwirkung der Elektronen untereinander in Betracht zu ziehen. Man wird aber folgendes erwarten: Ist zufällig die Anregungsspannung $> 6\,\beta$, aber noch vergleichbar mit β, so werden mit wachsender Temperatur mehr Elektronen in den angeregten Zustand gehen, also die Besetzungszahl sinken. Dann kann der Halleffekt vom positiven zum negativen Vorzeichen übergehen. Dieser Fall scheint bei Wismut und vielleicht bei Zinn vorzuliegen*.

Wir wollen schließlich noch die Widerstandsänderung im Magnetfeld berechnen. Dafür sind zwei Einflüsse vorhanden. Erstens wird das Magnetfeld einen Einfluß auf die Einstellung der Spins haben und damit die Verteilung f_0 ändern. Dieser Effekt ist natürlich unabhängig von der Richtung Magnetfeld gegen Strom und wird daher vielleicht für den Paralleleffekt maßgebend sein. Der zweite Einfluß ist die von Sommerfeld behandelte Verlängerung der Wege der Elektronen durch die Umwege, die sie im Magnetfeld machen. Dieser Effekt ist richtungsabhängig und verschwindet, wenn Strom und Feld parallel sind. Man wird ihn daher für die Differenz zwischen Parallel- und Transversaleffekt verantwortlich machen.

Dieser letztere Effekt ist aus unseren Formeln (19) zu gewinnen, indem man bis zu den Gliedern zweiter Ordnung in H geht. In der oben durchgeführten Näherung wird aber die Widerstandsänderung Null, und man hat genau wie bei Sommerfeld die Integrale über die Fermiverteilung um einen Schritt weiter zu approximieren. Die Rechnung soll hier übergangen werden. Man findet für die Änderung der Leitfähigkeit

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -R^2\cdot\sigma^2\cdot 12\,\pi^2\left(\frac{kT}{E_1}\right)^2\cdot H^2. \tag{21}$$

Zur vorläufigen Orientierung wollen wir in (21) die Werte von R und σ für Ag bei 0^0C einsetzen. Man erhält

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \approx -10^{-11}\left(\frac{kT}{E_1}\right)^2\cdot H^2.$$

Die Übereinstimmung mit der Erfahrung würde verlangen, daß die nach Sommerfeld für die Entartung maßgebende Größe $\log A = \dfrac{E_1}{kT}$ von

* Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Ergänzungsband. Berlin 1927. S. 666.

der Größenordnung 10 ist. Es scheint, daß derartige Werte von E_1 möglich und das obige Resultat wenigstens in gröbster Annäherung richtig ist.

Für $T > \Theta$, wofür die Formel (21) abgeleitet ist, würde sich Temperaturunabhängigkeit ergeben, doch ist diese Voraussetzung im allgemeinen nicht erfüllt. Ob eventuell noch für tiefere Temperaturen Proportionalität mit $T^2 . \sigma^2$ besteht, konnte ich noch nicht durch Vergleich mit einwandfreiem empirischen Material feststellen. Außerdem liefert (21) noch nicht die Größenordnung der anomalen Effekte bei Wismut und den Ferromagneten.

Ich möchte zum Schluß Herrn Prof. Heisenberg für Anregung und Hilfe bei dieser Arbeit auf das herzlichste danken, ebenso Herrn Dr. Bloch für viele interessante Diskussionen.

Theor.-physik. Institut der Universität Leipzig, 22. Dezember 1928.

Zur Frage nach der Intensität der Multipollinien.

Von **A. Rubinowicz** in Lemberg.

(Eingegangen am 7. Januar 1929.)

Es werden die Relationen angegeben, nach denen in der Quantenmechanik die Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse der den verbotenen Übergängen entsprechenden Strahlung eines zentralsymmetrischen Einelektronenproblems zu bestimmen sind.

Übergänge, die eine nichtverschwindende Dipolstrahlung ergeben, werden in der Quantentheorie als erlaubt angesehen. Den „verbotenen" Übergängen wird daher zwar keine Dipol-, im allgemeinen aber eine nichtverschwindende Multipolstrahlung entsprechen. In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung* sind aus der Schrödingerschen Strom- und Ladungsdichteverteilung durch exakte Berechnung der im Unendlichen sich ergebenden Felder die Intensitäten der „verbotenen" Lyman-Wasserstofflinien bestimmt worden. Da diese Überlegungen auf den Spezialfall des Überganges in den Grundzustand eines zentralsymmetrischen Atoms zugeschnitten sind, sollen im folgenden die Hilfsmittel zur Berechnung der Intensitäten für beliebige Übergänge angegeben werden.

Betrachten wir zunächst die elektromagnetische Strahlung, die eine zeitlich periodische Strom- und Ladungsverteilung im Unendlichen ergibt ohne andere Annahmen zu machen, als daß diese Quellenverteilung im Unendlichen hinreichend stark verschwindet. Es sei also eine räumliche Strom- und Ladungsdichteverteilung, die sich zeitlich periodisch mit der Frequenz ν ändert, bis auf den Zeitfaktor $e^{2\pi i \nu t}$ durch $\mathfrak{Z}$ bzw. ϱ gegeben. Das $\mathfrak{Z}$ und ϱ entsprechende elektromagnetische Feld ist dann bis auf den gleichen Zeitfaktor durch

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} V - ik\mathfrak{A}, \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A} \tag{1}$$

bestimmt, wo $k = \dfrac{2\pi\nu}{c}$ bedeutet (c = Lichtgeschwindigkeit) und die elektromagnetischen Potentiale $\mathfrak{A}$ und V aus

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{c}\int \mathfrak{Z}\Psi\, d\tau_1, \quad V = \int \varrho\Psi\, d\tau_1, \quad \Psi = \frac{e^{-ikR}}{R} \tag{2}$$

zu entnehmen sind. Die Integration in (2) ist über alle Volumenelemente $d\tau_1$ des Quellgebietes zu erstrecken, und R bedeutet den Abstand eines Aufpunktes P, für den $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ berechnet werden sollen, von einem Punkte P_1 des Quellgebietes. Werden für P und P_1 die üblichen räum-

* A. Rubinowicz, Phys. ZS. **29**, 817, 1928.

lichen Polarkoordinaten r, φ, ϑ bzw. r_1, φ_1, ϑ_1 eingeführt, so gilt für $r > r_1$ die Entwicklung

$$\psi = \frac{e^{-ikR}}{R} = \frac{1}{ik}\sum_{\nu=0}^{\infty}(2\nu+1)\frac{\xi_\nu(kr)}{r}\frac{\psi_\nu(kr_1)}{r_1}P_\nu(\cos\chi), \tag{3}$$

in der $\xi_\nu(kr)$ und $\psi_\nu(kr_1)$ zwei in einfacher Weise mit den Besselschen Funktionen zusammenhängende Funktionen* sind und χ den Winkel zwischen den beiden Richtungen von r und r_1 bezeichnet. Die Kugelfunktion $P_\nu(\cos\chi)$ ist dabei durch

$$\begin{aligned} P_\nu(\cos\chi) &= P_\nu(\cos\vartheta)\,P_\nu(\cos\vartheta_1) \\ &+ 2\sum_{\mu=1}^{\nu}\frac{(\nu-\mu)!}{(\nu+\mu)!}P_\nu^\mu(\cos\vartheta)\,P_\nu^\mu(\cos\vartheta_1)\cos\mu\,(\varphi-\varphi_1) \end{aligned} \tag{4}$$

bestimmt.

Für die Beurteilung der Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse genügt die Kenntnis der Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ für große r-Werte. Da für einen Übergang zwischen zwei stationären Zuständen $\mathfrak{Z}$ und ϱ im Unendlichen hinreichend rasch (exponentiell) verschwinden, können wir für ψ die für $r > r_1$ gültige Entwicklung (3) im ganzen unendlichen Raume verwenden.

Mit Hilfe der aus (1) und (2) folgenden Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= -\int \varrho\,\mathrm{grad}\,\psi\,d\tau_1 - \frac{ik}{c}\int \mathfrak{Z}\psi\,d\tau_1, \\ \mathfrak{H} &= \frac{1}{c}\int [\mathrm{grad}\,\psi, \mathfrak{Z}]\,d\tau_1 \end{aligned}\right| \tag{5}$$

ist es nun leicht einzusehen, daß $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ sich im Unendlichen in erster Näherung wie bei einer ebenen Welle verhalten. Mit Rücksicht darauf, daß $\frac{d}{dr}\frac{\xi_\nu(kr)}{r^{\nu+1}} = -k\frac{\xi_{\nu+1}(kr)}{r^{\nu+1}}$, ist nämlich

$$\begin{aligned} \mathrm{grad}\,\psi = \frac{1}{ik}\sum_{\nu=0}^{\infty}(2\nu+1)\frac{\psi_\nu(kr_1)}{r_1}\Big\{ &-k\frac{\xi_\nu(kr)}{r}P_\nu(\cos\chi)\,\mathfrak{r} \\ &+ \frac{\xi_\nu(kr)}{r^{\nu+1}}\,\mathrm{grad}\,r^\nu P_\nu(\cos\chi)\Big\}, \end{aligned}$$

wo $\mathfrak{r}$ den Einheitsvektor in der Richtung von r bezeichnet. Da $\mathrm{grad}\,r^\nu P_\nu(\cos\chi)$ in seiner Abhängigkeit von den Koordinaten des Aufpunktes P nach (4) aus räumlichen Kugelfunktionen $(n-1)$-ten Grades besteht, so gilt mit Rücksicht darauf, daß für große r-Werte $\xi_\nu(kr) = i^{\nu+1}e^{-ikr}$ wird, in erster Näherung:

$$\mathrm{grad}\,\psi = -ik\psi\,\mathfrak{r}. \tag{6}$$

* Vgl. P. Debye, Ann. d. Phys. **30**, 57, 1909.

Mithin erhalten wir für das elektromagnetische Feld im Unendlichen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= ik\bar{\mathfrak{r}}\int \varrho\,\Psi\,d\tau_1 - \frac{ik}{c}\int \mathfrak{J}\,\Psi\,d\tau_1 = ik(\bar{\mathfrak{r}}\,V - \mathfrak{A}),\\ \mathfrak{H} &= -\frac{ik}{c}\int [\bar{\mathfrak{r}}\,\mathfrak{J}]\,\Psi\,d\tau_1 = -ik[\bar{\mathfrak{r}}\,\mathfrak{A}]. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Beachtet man nun, daß zwischen $\mathfrak{A}$ und V die Relation $\operatorname{div}\mathfrak{A} + ikV = 0$ besteht, die nach (6) in $\frac{1}{c}\int(\mathfrak{J}\bar{\mathfrak{r}})\Psi\,d\tau_1 - \int\varrho\,\Psi\,d\tau_1 = 0$, d. h. in

$$(\bar{\mathfrak{r}}\mathfrak{A}) = V \tag{8}$$

übergeht, so erhalten wir für $\mathfrak{E}$

$$\mathfrak{E} = ik\left[\bar{\mathfrak{r}}[\bar{\mathfrak{r}}\mathfrak{A}]\right]. \tag{7'}$$

Aus (7) und (7') folgt aber unmittelbar, daß $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und $\bar{\mathfrak{r}}$ senkrecht aufeinanderstehen, und zwar ein Rechtssystem bilden, und die Beziehungen

$$\mathfrak{E} = [\mathfrak{H}\bar{\mathfrak{r}}], \quad \mathfrak{H} = [\bar{\mathfrak{r}}\mathfrak{E}] \tag{9}$$

erfüllt sind. Die von einem Multipol nach einer bestimmten Richtung ausgehende Strahlung besitzt also im Unendlichen tatsächlich die Eigenschaften einer ebenen Welle.

Für die Bestimmung der Intensität ist der asymptotische Wert des zeitlichen Mittels der $\bar{\mathfrak{r}}$-Komponente des Poyntingschen Vektors $\mathfrak{S}$, d. h.

$$(\bar{\mathfrak{r}}\mathfrak{S}) = \frac{c}{8\pi}\Re e\,\bar{\mathfrak{r}}[\mathfrak{E}\,\tilde{\mathfrak{H}}]$$

maßgebend, wo $\sim$ den konjugiert komplexen Wert anzeigt. Mit Hilfe von (7), (8) und (9) ergibt sich dann

$$\begin{aligned} (\bar{\mathfrak{r}}\mathfrak{S}) &= \frac{c}{8\pi}\Re e\,\tilde{\mathfrak{H}}[\bar{\mathfrak{r}}\mathfrak{E}] = \frac{c}{8\pi}\mathfrak{H}\tilde{\mathfrak{H}} = \frac{ck^2}{8\pi}[\bar{\mathfrak{r}}\mathfrak{A}][\bar{\mathfrak{r}}\tilde{\mathfrak{A}}]\\ &= \frac{ck^2}{8\pi}\left(\mathfrak{A}\tilde{\mathfrak{A}} - (\bar{\mathfrak{r}}\mathfrak{A})(\bar{\mathfrak{r}}\tilde{\mathfrak{A}})\right) = \frac{ck^2}{8\pi}(\mathfrak{A}\tilde{\mathfrak{A}} - V\tilde{V}). \end{aligned} \tag{10}$$

Um nun ein deutlicheres Bild vom Charakter der bei einem bestimmten Übergang auftretenden Multipolstrahlung zu gewinnen, wollen wir unsere Voraussetzungen über die Beschaffenheit des strahlenden Atoms spezialisieren.

Zunächst machen wir die Annahme, daß wir es mit einem Einelektronenproblem zu tun haben, und zwar mit einem Übergang zwischen zwei durch die Eigenfunktionen u_σ, $u_{\sigma'}$ charakterisierten stationären Zuständen. Es werden dann $\mathfrak{J}$ und ϱ durch

$$\begin{aligned} \mathfrak{J} &= \alpha(\tilde{u}_{\sigma'}\operatorname{grad}_1 u_\sigma - u_\sigma\operatorname{grad}_1\tilde{u}_{\sigma'}), \quad \alpha = \frac{eh}{4\pi i m_0},\\ \varrho &= -e\,u_\sigma\tilde{u}_{\sigma'} \end{aligned}$$

gegeben. Der Index 1 bei dem Operator grad soll darauf hinweisen, daß sich diese Operation hier auf die Punkte P_1 des Quellgebietes bezieht.

Setzen wir weiter voraus, daß das atomare Kraftfeld kugelsymmetrisch ist, so lassen sich bekanntlich u_σ und $u_{\sigma'}$ in der Form

$$u_\sigma = R_\sigma F_n, \quad u_{\sigma'} = R_{\sigma'} F_{n'}$$

darstellen, wo die Funktionen R_σ und $R_{\sigma'}$ nur von r_1 abhängen, während F_n und $F_{n'}$ durch räumliche Kugelfunktionen vom n-ten bzw. n'-ten Grade dargestellt werden. n und n' besitzen dabei die Bedeutung der azimutalen Quantenzahlen beider stationärer Zustände. Es wird dann

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{Z} &= \alpha \left\{ \left(R_{\sigma'} \frac{d R_\sigma}{d r_1} - R_\sigma \frac{d R_{\sigma'}}{d r_1} \right) \bar{\mathfrak{r}}_1 F_n F_{n'} + (F_{n'} \operatorname{grad}_1 F_n - F_n \operatorname{grad}_1 F_{n'}) R_\sigma R_{\sigma'} \right\}, \\ \varrho &= -e R_\sigma R_{\sigma'} F_n F_{n'}, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

wo $\bar{\mathfrak{r}}_1$ den Einheitsvektor in der Richtung von r_1 bezeichnet. Um nun Näheres über die Eigenschaften von $\mathfrak{A}$ und V zu erfahren, denken wir uns die in (11) auftretenden Produkte von räumlichen Kugelfunktionen in Reihen nach flächenhaften Kugelfunktionen entwickelt. Betrachten wir zunächst das in ϱ auftretende Produkt $F_n F_{n'}$. Es stellt ein homogenes Polynom vom $(n + n')$-ten Grade der kartesischen Koordinaten des Punktes P_1 dar. Nach einem von Gauß stammenden Verfahren* läßt sich leicht zeigen, daß $F_n F_{n'}$ gleich ist einem Produkt von $r_1^{n+n'}$ mal einer Summe flächenhafter Kugelfunktionen, die mit einer Kugelfunktion von der Ordnung $|n - n'|$ beginnt und mit einer solchen von der Ordnung $n + n'$ endigt. Was nun $\mathfrak{Z}$ betrifft, so bemerken wir, daß $\operatorname{grad}_1 F_n$ Kugelfunktionen $(n - 1)$-ter Ordnung und

$$\bar{\mathfrak{r}}_1 F_n = \frac{1}{2n+1} \left(r_1 \operatorname{grad}_1 F_n - r_1^{2n+2} \operatorname{grad}_1 \frac{F_n}{r_1^{2n+1}} \right) \quad (12)$$

Kugelfunktionen $(n - 1)$-ter und $(n + 1)$-ter Ordnung (die letzteren in $\operatorname{grad}_1 \frac{F_n}{r_1^{2n+1}}$) enthält. In $\mathfrak{Z}$ treten daher Kugelfunktionen von der $(|n - n'| - 1)$-ten bis einschließlich solcher der $(n + n' + 1)$-ten Ordnung auf; dabei bleibt aber die Abhängigkeit von r_1 bei allen Gliedern der Entwicklung nach flächenhaften Kugelfunktionen die gleiche.

Nach einer bekannten Relation aus der Theorie der Kugelfunktionen kann man dann daraus ohne weiteres schließen, daß in $\mathfrak{A}$ und V nur die in $\mathfrak{Z}$ bzw. ϱ auftretenden Kugelfunktionen erscheinen. Bezeichnen wir nämlich mit

* Vgl. E. Heine, Theorie der Kugelfunktionen, Bd. I, S. 324, Berlin 1878. Um zu der obigen Behauptung zu gelangen, müssen wir nur beachten, daß für ein Produkt zweier räumlicher Kugelfunktionen Φ_n und $\Phi_{n'}$ (vom n-ten bzw. n'-ten Grade) $\Delta \Phi_n \Phi_{n'} = 2 \operatorname{grad} \Phi_n \operatorname{grad} \Phi_{n'}$ wird, also wieder durch Produkte räumlicher Kugelfunktionen, nunmehr aber vom $(n - 1)$-ten bzw. $(n' - 1)$-ten Grade darstellbar ist. Ist n bzw. n' die kleinere der beiden Zahlen n und n', so gelangt man nach n- bzw. n'-facher Anwendung der Operation Δ zu einer räumlichen Kugelfunktion $|n - n'|$-ter Ordnung, womit das Gaußsche Verfahren abbricht.

$Y_n(\vartheta_1, \varphi_1)$ eine flächenhafte Kugelfunktion n-ter Ordnung und mit $d\omega_1$ das den Koordinaten ϑ_1, φ_1 entsprechende Raumwinkelelement, so gilt

$$\int_K Y_n(\vartheta_1, \varphi_1) P_{n_1}(\cos\chi)\, d\omega_1 = \begin{cases} \dfrac{4\pi}{2n+1} Y_n(\vartheta, \varphi), & \text{wenn } n = n_1, \\ 0, & \text{wenn } n \neq n_1 \end{cases} \quad (13)$$

ist. Die Integration ist dabei über die Einheitskugel K zu erstrecken. In den Koeffizienten der in Rede stehenden Entwicklung von $\mathfrak{A}$ und V sind daher Integrale nach r_1 enthalten, in deren Integranden nach dem Obigen und nach (2) und (3) ein und dieselben Funktionen von r_1 und das der Ordnung der Kugelfunktion Y_n entsprechende $\psi_n(kr_1)$ auftreten.

Es ist nun leicht einzusehen, daß es für die Bestimmung der ausgestrahlten Energie in erster Näherung genügt, in $\mathfrak{A}$ und V nur das Glied mit der Kugelfunktion der niedrigsten Ordnung zu berücksichtigen. Zunächst bemerken wir, daß die Größe des Gebietes, in dem $\mathfrak{Z}$ und ϱ nach (11) von Null merklich verschiedene Werte annehmen, gegenüber der Wellenlänge λ des ausgestrahlten Lichtes im allgemeinen sehr klein ist. Das bedeutet aber, daß λ groß ist gegenüber der bei der Integration nach r_1 auftretenden „praktischen" oberen Grenze, die wir der Kürze halber als den wirksamen Atomradius bezeichnen wollen. In den Integralen nach r_1 kommen somit in den $\psi_\nu(kr_1)$ nur kleine Werte von $kr_1 = \dfrac{2\pi r_1}{\lambda}$ (Größenordnung etwa 10^{-3}) in Betracht, und $\psi_\nu(kr_1)$ kann daher durch den Näherungswert

$$\psi_\nu(kr_1) = \frac{(kr_1)^{\nu+1}}{1 \cdot 3 \ldots (2\nu+1)}$$

ersetzt werden. Betrachtet man daher zwei aufeinanderfolgende Glieder der in Rede stehenden Entwicklungen von $\mathfrak{A}$ und V nach flächenhaften Kugelfunktionen, so unterscheiden sich die Integranden der ihnen entsprechenden Integrale nach r_1 im wesentlichen durch den Faktor kr_1. Das nachfolgende Integral ist daher gegenüber dem vorangehenden um die Größenordnung von

$$\frac{\text{wirksamer Atomradius}}{\text{Wellenlänge des ausgestrahlten Lichtes}}$$

kleiner.

Für die Beurteilung der durch (10) gegebenen Intensitätsverteilung genügt es also nach (2), (3) und (13), bei einem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen mit den azimutalen Quantenzahlen n und n' für $\mathfrak{A}$ und V die Näherungswerte

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \frac{1}{c}\frac{e^{-ikr}}{r}\frac{(ik)^p}{1 \cdot 3 \ldots (2p-1)} \int \mathfrak{Z} r_1^p P_p(\cos\chi)\, d\tau_1, \\ V &= \frac{e^{-ikr}}{r}\frac{(ik)^q}{1 \cdot 3 \ldots (2q-1)} \int \varrho r_1^q P_q(\cos\chi)\, d\tau_1, \\ p &= |n-n'| - 1, \quad q = |n-n'| \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

zu berechnen, wobei die Integration über den ganzen Raum erstreckt werden kann.

Benutzen wir nun in (14) für $P_\nu(\cos\chi)$ den Ausdruck (4), so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{A} &= \frac{1}{c}\frac{(ik)^p}{1\,.\,3\,\ldots\,(2p-1)}\frac{e^{-ikr}}{r}\Big\{P_p(\cos\vartheta)\,\mathfrak{a}_p^0 \\
&\quad + 2\sum_{\mu=1}^{p}\frac{(p-\mu)!}{(p+\mu)!}P_p^\mu(\cos\vartheta)\,[\mathfrak{a}_p^\mu\cos\mu\varphi + \mathfrak{b}_p^\mu\sin\mu\varphi]\Big\}, \\
\left.\begin{matrix}\mathfrak{a}_p^\mu\\ \mathfrak{b}_p^\mu\end{matrix}\right\} &= \int \mathfrak{Z}\,r_1^p\,P_p^\mu(\cos\vartheta_1)\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\mu\varphi_1\,d\tau_1; \\
V &= \frac{(ik)^q}{1\,.\,3\,\ldots\,(2q-1)}\frac{e^{-ikr}}{r}\Big\{P_q(\cos\vartheta)\,v_q^0 \\
&\quad + 2\sum_{\mu=1}^{q}\frac{(q-\mu)!}{(q+\mu)!}P_q^\mu(\cos\vartheta)\,[v_q^\mu\cos\mu\varphi + w_q^\mu\sin\mu\varphi]\Big\}, \\
\left.\begin{matrix}v_q^\mu\\ w_q^\mu\end{matrix}\right\} &= \int \varrho\,r_1^q\,P_q^\mu(\cos\vartheta_1)\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\mu\varphi_1\,d\tau_1.
\end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Für $|n-n'|=1$, d. h. $p=0$, $q=1$, ergeben die Relationen (14) und damit auch (15), wie zu erwarten ist, unmittelbar die gewöhnliche Dipolstrahlung. Es wird dann

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{c}\frac{e^{-ikr}}{r}\int \mathfrak{Z}\,d\tau_1,$$

$$V = ik\frac{e^{-ikr}}{r}\int \varrho\,r_1\cos\chi\,d\tau_1,$$

im Einklang mit den Schrödingerschen Annahmen*. Für $|n-n'|=2$ ergibt sich eine Quadrupolstrahlung usf.

Im Falle eines Überganges in den Grundzustand erhalten wir in erster Näherung eine Übereinstimmung mit den früher abgeleiteten Relationen**. Aus (11) folgt nämlich für $\sigma'=1$, $n'=0$ mit Rücksicht auf (12):

$$\begin{aligned}
\mathfrak{Z} &= \alpha\,\{R_1 R_a\,\mathrm{grad}_1 F_n + \bar{\mathfrak{r}}_1\Phi F_n\} \\
&= \alpha\left\{\left(R_1 R_a + \frac{r_1\Phi}{2n+1}\right)\mathrm{grad}_1 F_n - \frac{\Phi r_1^{2n+2}}{2n+1}\,\mathrm{grad}_1\frac{F_n}{r_1^{2n+1}}\right\}, \\
\varrho &= -e\,R_1 R_a F_n,
\end{aligned}$$

* Vgl. O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927.

** A. Rubinowicz, l. c.

wo $R_1 \frac{dR_0}{dr_1} - R_0 \frac{dR_1}{dr_1} = \Phi$ gesetzt wurde. Daraus folgt nach (12), (13) und (14), wenn man beachtet, daß jetzt $p = n-1$, $q = n$ anzunehmen ist:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \frac{4\pi\alpha}{c} \frac{(ik)^{n-1}}{1.3\ldots(2n-1)} \frac{e^{-ikr}}{r^n} \operatorname{grad} F_n \int_0^\infty \left(R_1 R_0 + \frac{r_1 \Phi}{2n+1}\right) r_1^{2n} dr_1, \\ V &= -4\pi e \frac{(ik)^n}{1.3\ldots(2n+1)} \frac{e^{-ikr}}{r^{n+1}} F_n \int_0^\infty R_1 R_0 r_1^{2n+2} dr_1, \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Relationen, die in der gewünschten ersten Näherung mit den l. c. unter (11) und (12) angeführten elektromagnetischen Potentialen identisch sind.

Kehren wir nun zum allgemeinen Falle zurück, so ergibt sich aus (10) für die gesamte in der Zeiteinheit ausgestrahlte Energie E:

$$E = r^2 \int_K (\bar{\mathfrak{r}}\,\bar{\mathfrak{S}})\, d\omega = \frac{ck^2}{8\pi} r^2 \int_K (\mathfrak{A}\bar{\mathfrak{A}} - V\bar{V})\, d\omega, \quad (17)$$

wo die Integration über die Einheitskugel K zu erstrecken und das Raumwinkelelement $d\omega$ durch $d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ gegeben ist. Mit Hilfe von (15) und der Normierungsrelation der Kugelfunktionen

$$\int_0^\pi (P_\nu^\mu(\cos\vartheta))^2 \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{2}{2\nu+1} \frac{(\nu+\mu)!}{(\nu-\mu)!}$$

erhält man schließlich für E den Ausdruck:

$$\begin{aligned} E = \frac{ck^{2q}}{2(2q-1)} \left(\frac{1}{1.3\ldots(2q-3)}\right)^2 \Bigg\{ \frac{1}{c^2} \Bigg[& \mathfrak{a}_{q-1}^0 \tilde{\mathfrak{a}}_{q-1}^0 \\ & + \sum_{\mu=1}^{q-1} \frac{(q-\mu-1)!}{(q+\mu-1)!} (\mathfrak{a}_{q-1}^\mu \tilde{\mathfrak{a}}_{q-1}^\mu + \mathfrak{b}_{q-1}^\mu \tilde{\mathfrak{b}}_{q-1}^\mu)\Bigg] \\ & - \frac{k^2}{4q^2-1} \left[v_q^0 \tilde{v}_q^0 + 2 \sum_{\mu=1}^{q} \frac{(q-\mu)!}{(q+\mu)!} (v_q^\mu \tilde{v}_q^\mu + w_q^\mu \tilde{w}_q^\mu) \right] \Bigg\}. \end{aligned}$$

Die angegebenen Beziehungen reichen hin, um die Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse für jeden Übergang bei einem Einelektronenproblem mit zentralsymmetrischem Kraftfeld zu bestimmen. Für einen Übergang in den Grundzustand des Wasserstoffatoms ergeben (16) und (17), wie man sich nach einiger Rechnung überzeugen kann, genau den früher* für E angegebenen Ausdruck.

* l. c. Relation (27).

Stetige Wahrscheinlichkeitsfolgen.

Von **Hans Reichenbach** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1928.)

Eine Kritik des Begriffs der Kausalkette führt zu der Forderung, daß strenge Kausalverknüpfung nur im Infinitesimalen anzunehmen ist, während für endliche Zeitabstände eine Wahrscheinlichkeit anzusetzen ist. Um dies durchzuführen, wird der Wahrscheinlichkeitsbegriff auf eine stetige Ereignisfolge ausgedehnt. Als mathematisches Hilfsmittel wird der Begriff des Produktals entwickelt, der dem Integralbegriff im Verhältnis des Produkts zur Summe übergeordnet ist. Die weitere Durchführung verlangt die Einführung zweier charakteristischer Funktionen, für die eine Integralgleichung aufgestellt wird. Einige spezielle Ansätze werden durchgerechnet. Der Unterschied zwischen Kausalgesetzlichkeit und Wahrscheinlichkeitsgesetzlichkeit wird formuliert.

§ 1. Der Begriff der Wahrscheinlichkeitskette. Die vorliegende Untersuchung ist hervorgegangen aus Überlegungen zum Begriff der Kausalkette. Es hatte sich herausgestellt, daß die übliche Auffassung der Kausalkette als eines streng determinierten Ablaufs, der aus dem Anfangszustand bis zu beliebiger Zeitdauer mit Sicherheit vorauszuberechnen ist, eine unhaltbare Idealisierung darstellt, die dem in der Naturerkenntnis vorliegenden Tatbestand nicht gerecht wird. Denn dieser Tatbestand enthält, wegen der Unsicherheit aller induktiven Erkenntnis, den Wahrscheinlichkeitsbegriff, und was mit jener Idealisierung getroffen werden soll, ist lediglich die Tatsache, daß es zu jeder vorliegenden Naturerkenntnis eine genauere gibt, welche der Wahrscheinlichkeit 1 näher kommt. Dann aber darf die strenge Determiniertheit nur im Sinne einer Limes-Aussage formuliert werden; da der Limes selbst nicht erreichbar ist, liegt der realisierbare Inhalt dieser Limes-Aussage gerade in der Formulierung des Annäherungsvorgangs selbst, und das Kausalproblem kommt darauf hinaus, die Art der Konvergenz an diesen Limes zu formulieren.

Das gilt schon für die klassische Physik, und das Wahrscheinlichkeitsproblem tritt deshalb in ihr bereits in derselben grundsätzlichen Form auf wie in der Quantenmechanik. Was die Quantenmechanik Neues hinzubringt, ist die Vermutung, daß der Limes der Wahrscheinlichkeit gar nicht bei 1, sondern schon früher liegt, mit anderen Worten, daß es eine Grenze für die erreichbare Genauigkeit gibt, die noch vor der Gewißheit liegt. Das ist aber nur die spezielle Ausfüllung eines allgemeinen begrifflichen Rahmens, für den der Wahrscheinlichkeitsbegriff den Fundamentalbegriff bedeutet; und es wird deshalb zugleich dem Verständnis der spezielleren

Behauptung dienen, wenn es gelingt, die zugrunde liegende allgemeine erkenntnistheoretische These streng zu formulieren. Im folgenden ist deshalb auf die Quantenmechanik zunächst nicht Bezug genommen; hierzu fühlten wir uns vor allem auch deshalb berechtigt, weil die vorliegende Arbeit die Fortsetzung früherer Arbeiten des Verfassers bedeutet, in denen, schon vor den Ansätzen der Quantenmechanik, der Wahrscheinlichkeitscharakter aller Naturgesetzlichkeit in seiner grundsätzlichen Bedeutung entwickelt wurde*.

In der letzten der genannten Arbeiten war bereits gezeigt worden, wie sich kausale Abläufe nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen zu einer Kausalstruktur zusammenfügen, wie es also gelingt, eine Kausalordnung zu konstruieren, in welcher der Wahrscheinlichkeitsbegriff allein regiert. Aber diese Untersuchung mußte noch für ein sprunghaftes Geschehen formuliert werden, wie es durch eine, wenigstens ideelle, Zerlegung des Geschehens in getrennte „Ereignisse" entsteht; den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bildet deshalb die Ausdehnung des Wahrscheinlichkeitsbegriffs auf stetige Abläufe.

Es liegt im Wesen des bisher üblichen Wahrscheinlichkeitsbegriffs begründet, daß er nur auf diskrete Ereignisse angewandt werden kann. Man versteht unter Wahrscheinlichkeit eine einem Ereignis zugeordnete Zahl, deren Bedeutung durch eine Häufigkeit repräsentiert wird, wenn man das Ereignis wiederholt realisiert, wenn man also eine Folge diskreter Ereignisse dieses Typs betrachtet. Zwar ist man von der diskreten oder arithmetischen Wahrscheinlichkeit bereits übergegangen zu der stetigen oder geometrischen Wahrscheinlichkeit, indem man das Merkmal des Ereignisses als stetig variabel betrachtete; ich nenne als Beispiel für eine diskrete Wahrscheinlichkeit in diesem Sinne das Würfelspiel, als Beispiel für eine stetig veränderliche Wahrscheinlichkeit das Schießen auf eine Scheibe, wo das Merkmal durch die stetig veränderlichen Koordinaten des Treffers auf der Scheibe gegeben ist. Aber beide Wahrscheinlichkeitsprobleme gleichen sich darin, daß die Folge der Ereignisse selbst noch eine diskrete ist. Es entsteht deshalb das Problem, den Wahrscheinlichkeitsbegriff derart zu verallgemeinern, daß er auf eine stetige Ereignisfolge anwendbar wird. Um bei unserem Beispiel zu

* H. Reichenbach, Der Begriff der Wahrscheinlichkeit für die mathematische Darstellung der Wirklichkeit, Diss. Erlangen 1915 und ZS. f. Phil. und philos. Kritik **161**, 209, 1917; Relativitätstheorie und Erkenntnis apriori, S. 77—82. Berlin, Julius Springer, 1920. Die Kausalstruktur der Welt und der Unterschied von Vergangenheit und Zukunft. Ber. d. Bayr. Akad., math.-naturw. Abt., S. 133. München 1925.

bleiben: das Beschießen der Scheibe mit einem Maschinengewehr, das noch eine diskrete Ereignisfolge darstellt, ist zu ersetzen durch Beschießen der Scheibe etwa mit einem Wasserstrahl; die Schwankungen des Maschinengewehrs bzw. des Schlauches bewirken dann eine Streuung der Treffer, die im ersteren Falle eine diskrete Folge mit stetig veränderlichem Merkmal, im zweiten Falle eine stetige Folge mit stetig veränderlichem Merkmal bedeutet. Es ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung, den begrifflichen Apparat für die wahrscheinlichkeitstheoretische Beherrschung solcher stetiger Ereignisfolgen zu schaffen.

Nun treten derartige stetige Folgen an zahlreichen Stellen der Physik auf; ich nenne etwa die Weltlinie eines Teilchens der Brownschen Bewegung, eines Gasmoleküls. Aber man hat sie bisher nicht als stetige Folgen behandelt, sondern die Folge durch künstliches Zerhacken in eine diskrete verwandelt und dann die bisherigen Wahrscheinlichkeitsbegriffe darauf angewandt. Eine solche Methode liefert natürlich für viele Zwecke brauchbare Resultate, aber sie bringt uns dem Verständnis derartiger Folgen nicht näher; sie führt in die berühmte Antinomie, daß man die Einzelzustände eines derartigen Teilchens als voneinander unabhängig und durch Wahrscheinlichkeitsgesetze gestreut betrachtet, obgleich man weiß, daß eine stetige kausale Verkettung dieser Zustände besteht, welche Wahrscheinlichkeit ausschließt. Die Antinomie würde entfallen, wenn es gelingt, für den stetigen Ablauf selbst die kausale strenge Bestimmtheit in eine wahrscheinlichkeitsmäßige zu verwandeln. Daß dies möglich ist, soll im folgenden gezeigt werden.

Die bisherige Behandlung derartiger Fälle zeigt bereits den Weg für eine derartige Verallgemeinerung des Wahrscheinlichkeitsbegriffs. Man behandelt solche Folgen wie bei der Brownschen Bewegung mit Hilfe des Begriffs der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung. Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Treffers ist hier nur im Mittel konstant, für das Einzelereignis aber von dem vorhergehenden Ereignis abhängig; befindet sich etwa das Teilchen zur Zeit t_0 an einem Ort u_0, so besteht zur Zeit $t_0 + \Delta t$ (Δt klein) eine überwiegende Wahrscheinlichkeit $= W_{\Delta u}$ dafür, daß das Teilchen sich innerhalb eines Gebietes $u_0 + \Delta u$ (Δu klein) befindet. Die Reihe hat deshalb eine anomale Dispersion. Dieser Gedanke läßt sich aber ins Infinitesimale und daher auf stetige Abläufe übertragen: wir haben dafür nur einen Ansatz zu suchen, der für hinreichend kleines Δt die Wahrscheinlichkeit $W_{\Delta u}$ beliebig nahe an 1 bringt, während er für großes Δt die Wahrscheinlichkeit $W_{\Delta u}$ immer mehr verkleinert. Die stetige Wahrscheinlichkeitsfolge wird deshalb eine

Wahrscheinlichkeitsnachwirkung besitzen, die infinitesimal in Gewißheit übergeht, ohne daß doch für endliche Zeitabstände damit Gewißheit resultiert.

Wir nennen stetige Wahrscheinlichkeitsfolgen Wahrscheinlichkeitsketten und können jetzt definieren: Wahrscheinlichkeitsketten sind stetige Abläufe, bei denen in jedem Punktereignis das Folgegeschehen nur für eine infinitesimale Zeitstrecke mit Gewißheit bestimmt ist, während es für endliche Zeitstrecken nur mit einer Wahrscheinlichkeit bestimmt ist, die für wachsende Zeitstrecken stetig kleiner wird.

Die von uns gegebene Erweiterung des Begriffs der Kausalkette zur Wahrscheinlichkeitskette bedeutet deshalb zugleich eine derartige Erweiterung des Kausalprinzips, daß die strenge kausale Bestimmtheit nur noch in infinitesimalen Bereichen angenommen wird. Es ist ein ähnliches begriffliches Verhältnis, wie es zwischen euklidischer Geometrie und Riemannscher Geometrie besteht. Da kleine Zeitbereiche zugleich immer kleine Raumbereiche bedeuten*, darf unsere Erweiterung des Kausalprinzips zugleich als letzte Konsequenz des Nahwirkungsgedankens angesehen werden, der hierdurch nicht nur als eine Aussage über das räumliche „Fortlaufen" einer Wirkung, sondern zugleich auch als eine Aussage über den Grad der Bestimmtheit erscheint; von Wirkungszusammenhang überhaupt kann danach nur noch im Sinne einer Verkettung infinitesimal strenger Zusammenhänge zu Wahrscheinlichkeitszusammenhängen im großen gesprochen werden.

Man erkennt, wie eine solche Veränderung des Begriffs vom Wirkungszusammenhang zugleich die Limes-Aussage der naturgesetzlichen Bestimmtheit beeinflußt, von der eingangs die Rede war. Selbst wenn es, im Sinne der klassischen Physik und im Gegensatz zur Quantenmechanik Heisenbergscher Auffassung, wahr sein sollte, daß durch Verschärfung der Genauigkeit die Wahrscheinlichkeit einer Vorausberechnung beliebig nahe an 1 gesteigert werden kann, so gilt dies doch nur mit einer wesentlichen Einschränkung: um den Zustand des Geschehens zur Zeit t mit der Wahrscheinlichkeit $1 - \eta$ ($\eta \ll 1$) vorausbestimmen zu können, kann man zwar zur Zeit t_0 eine Genauigkeit G erreichen, welche dies leistet, aber zu derselben Genauigkeit G läßt sich

* Über die Zurückführbarkeit der Raummessung auf die Zeitmessung siehe Reichenbach, Philosophie der Raum-Zeit-Lehre, § 27 und S. 307. Berlin, Verlag von W. de Gruyter, 1928.

eine Zeit $t_1 > t$ angeben, für welche die Wahrscheinlichkeit der Vorausberechnung beliebig klein wird. Erst diese doppelte Aussage charakterisiert den Konvergenzvorgang erschöpfend, und man erkennt, wie wenig gerechtfertigt bereits von dieser Formulierung der klassischen Physik aus die Idee des Determinismus erscheint, der den Weltablauf zu einem abschnurrenden Uhrwerk verunstalten will.

Die folgenden Untersuchungen sollen dazu dienen, den im vorangehenden entwickelten Gedanken mathematische Fassung zu verleihen. Es ist zunächst nicht unsere Absicht, sie auf physikalische Probleme anzuwenden; da die Wahrscheinlichkeitsrechnung bisher die stetigen Folgen noch nicht gekannt hat, muß zunächst der mathematische Apparat entwickelt werden, ohne den solche Anwendung gar nicht möglich ist. Es sei ferner ausdrücklich betont, daß wir nicht behaupten wollen, das physikalische Geschehen sei notwendig von dem hier entwickelten stetigen Typus. Wir behaupten nur, daß dieser Typus die korrekte Idealisierung der klassischen Physik darstellt, und daß er zugleich für manche makroskopischen Probleme eine bessere Idealisierung darstellt als die diskrete Folge. Wie weit er für den Elementarvorgang Geltung besitzt, darüber muß die Entscheidung noch hinausgeschoben werden.

§ 2. Das Produktal. Bei dem Übergang von der arithmetischen zur geometrischen Wahrscheinlichkeit findet ein Übergang von der Summe zum Integral statt; die Wahrscheinlichkeit, in ein Intervall $x_n - x_0$ zu treffen, das aus den einzelnen Stücken $dx_1 + dx_2 + dx_n$ aufgebaut ist, wird

$$W = \lim_{dx=0} [f(x_1)\,dx_1 + f(x_2)\,dx_2 + \cdots f(x_n)\,dx_n] = \int_{x_0}^{x_n} f(x)\,dx. \quad (1)$$

Die Anwendbarkeit des Integralbegriffs beruht auf dem Additionstheorem der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Die Wahrscheinlichkeit, nach $x_n - x_0$ zu gelangen, ist gleich der Wahrscheinlichkeit, nach dx_1 oder $dx_2 \ldots$ oder dx_n zu gelangen; nun lehrt die Wahrscheinlichkeitsrechnung, daß die Wahrscheinlichkeit der logischen Summe (d. h. der „oder-Verknüpfung") gleich der arithmetischen Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten ist, und daher folgt (1).

Bei der Verknüpfung aufeinanderfolgender Ereignisse kommt dagegen das Multiplikationstheorem in Anwendung, welches besagt, daß die Wahrscheinlichkeit des logischen Produkts (d. h. der „und-Verknüpfung") gleich dem arithmetischen Produkt der Einzelwahrscheinlich-

keiten ist. Sei W_i die relative Wahrscheinlichkeit, daß zur Zeit t_i das Ereignis E_i eintritt, wenn zur Zeit t_{i-1} das Ergebnis E_{i-1} vorangegangen war, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß E_1 und $E_2 \ldots$ und E_n nacheinander eintritt, gegeben durch das Produkt

$$W = W_1 \,.\, W_2 \ldots W_n \tag{2}$$

Will man diesen Ausdruck auf eine stetige Folge von Ereignissen E_i übertragen, indem man den Index i als stetige Variable t auffaßt, so ist der Integralbegriff nicht anwendbar. Die Einführung stetiger Wahrscheinlichkeitsfolgen bedarf deshalb eines neuen mathematischen Grundbegriffs, der sich zum Integral verhält wie das Produkt zur Summe.

Wir erhalten diesen neuen Begriff, indem wir in (1) formal jedes Operationszeichen durch das nächsthöhere ersetzen, also für das Pluszeichen ein Malzeichen, für das Malzeichen das Potenzzeichen einsetzen:

$$W = \lim_{dx=0} [f(x_1)^{dx_1} \,.\, f(x_2)^{dx_2} \ldots f(x_n)^{dx_n}] \tag{3}$$

Wir erhalten dann ein Produkt von Faktoren, welche bei festgehaltenem x_0 und x_n mit sinkendem dx nach 1 gehen, während ihre Anzahl n nach ∞ strebt.

Es ist leicht zu zeigen, daß das in (3) hingeschriebene Produkt einen Grenzwert definiert. Man erkennt dies schon aus einer oberflächlichen Überlegung. Vergrößert man n auf das Doppelte, so werden die dx_i halb so groß; jeder Faktor wird dabei in zwei Faktoren aufgespalten:

$$f(x_i)^{dx_i} \sim f(x_{i_1})^{\frac{1}{2}dx_i} \,.\, f(x_{i_2})^{\frac{1}{2}dx_i} \tag{4}$$

Da bei Stetigkeit von $f(x)$ die Werte $f(x_{i_1})$ und $f(x_{i_2})$ nahezu gleich sind, wird (4) für kleines dx mit immer größerer Näherung eine Gleichheit. Auf diesen Gedanken kann man einen strengen Nachweis des Grenzwertes begründen, indem man zeigt, daß die Abweichung in (4) von der Größenordnung dx^2 wird, also die Abweichung in (3) von der Größenordnung $n \,.\, dx^2$ und daher mit dx nach 0 geht, obgleich $n \,.\, dx$ endlich bleibt. Wir verzichten hier auf diesen Nachweis, da wir den Beweis des Grenzwertes sogleich auf einem Umweg bringen werden.

Wir nennen den Grenzwert des Ausdrucks (3) für verschwindendes dx das Produktal von $f(x)$ von x_1 bis x_n und schreiben es

$$\bigcirc\!\!\!\!\!\int_{x_1}^{x_n} f(x)^{dx} = \lim_{dx=0} \prod_{1}^{n} f(x_i)^{dx_i} \tag{5}$$

Den Namen haben wir in ähnlicher Weise aus dem Wort Produkt abgeleitet, wie das Wort Integral aus dem Wort integer abgeleitet ist.

Das Produktal ist diejenige mathematische Funktion, die den Übergang von der Wahrscheinlichkeit endlicher Intervalle zur Gewißheit im Infinitesimalen formuliert. Für nahe benachbarte Grenzen wird (5) gleich $f(x)^{dx}$, und dies geht mit weiterem Zusammenrücken der Grenzen gegen 1, weil der Exponent 0 wird. Für endliche Intervalle dagegen wird, wenn $f(x) < 1$ für jedes x des Intervalls, das Produktal (5) kleiner als 1 sein; und zwar wird es mit wachsendem Intervall $x_n - x_1$ gegen 0 gehen. Zugleich formuliert das Produktal, als entstanden aus dem Produktbegriff, das Multiplikationstheorem der Wahrscheinlichkeit für stetige Folgen. Darum stellt das Produktal das natürliche Werkzeug stetiger Wahrscheinlichkeitsfolgen dar.

Wir wollen jetzt zeigen, daß sich der Produktalbegriff auf den Integralbegriff zurückführen läßt. Nimmt man in (3) den Logarithmus, so erhält man

$$\log W = dx_1 \log f(x_1) + dx_2 \log f(x_2) + \cdots dx_n \log f(x_n) \qquad (6)$$

und hier läßt sich nun der Grenzübergang zu $dx = 0$ mit Hilfe des Integralbegriffs vollziehen:

$$\log W = \int_{x_1}^{x_n} \log f(x) \,.\, dx \qquad (7)$$

Geht man wieder zur Exponentialbeziehung über, so folgt die Identität

$$\mathop{\mathfrak{O}}_{x_1}^{x_n} f(x)^{dx} = e^{\int_{x_1}^{x_n} \log f(x) \,.\, dx} \qquad (8)$$

Hierdurch ist zugleich der Beweis für die Existenz des Grenzwertes von (3) erbracht. Die Bedingungen für die Existenz des Produktals (5) sind die der Integrierbarkeit von $\log f(x)$.

Wegen der Identität (8) ist der Produktalbegriff grundsätzlich vermeidbar; aber es wäre wenig vorteilhaft, ihn für Probleme der stetigen Wahrscheinlichkeitsfolgen durch den Integralbegriff ersetzen zu wollen. Bekanntlich ist ja auch der Produktbegriff vermeidbar und durch den Summenbegriff zu ersetzen; man hat trotzdem den Produktbegriff nicht aus der Mathematik verbannt.

Jedoch erlaubt die Beziehung (8), eine Reihe von Grundformeln der Produktalrechnung abzuleiten, die wir jetzt hierhersetzen; der Beweis folgt ohne weiteres aus (8).

$$\mathfrak{P} e^{\varphi(x)\,dx} = e^{\int \varphi(x)\,dx} \tag{9}$$

$$\mathfrak{P} a^{\varphi(x)\,dx} = a^{\int \varphi(x)\,dx} \tag{10}$$

$$\mathfrak{P} a^{dx} = C \,.\, a^x \tag{11a}$$

$$\mathfrak{P} 1^{dx} = e \tag{11b}$$

$$\mathfrak{P} a \,.\, f(x)^{dx} = a^x \,.\, \mathfrak{P} f(x)^{dx} \tag{12}$$

$$\mathfrak{P} [f(x)^a]^{dx} = [\mathfrak{P} f(x)^{dx}]^a = \mathfrak{P} f(x)^{a\,dx} \tag{13}$$

$$\mathfrak{P} u(x) \,.\, v(x)^{dx} = \mathfrak{P} u(x)^{dx} \,.\, \mathfrak{P} v(x)^{dx} \tag{14}$$

$$\mathfrak{P} \frac{u(x)^{dx}}{v(x)} = \mathfrak{P} u(x)^{dx} : \mathfrak{P} v(x)^{dx} \tag{15}$$

$$\frac{d}{dx} \mathfrak{P} f(x)^{dx} = \log f(x)\, \mathfrak{P} f(x)^{dx} \tag{16}$$

Man erkennt, daß die Exponentialfunktion für die Produktation besonders einfache Verhältnisse liefert. Entsprechend führt das Produktal eines Produkts auf eine einfache Zerlegung, während das Produktal einer Summe keine Zerlegung gestattet. Man hat ferner unbestimmte und bestimmte Produktale zu unterscheiden; die ersteren legen die Funktion nur bis auf einen Faktor fest, wie es z. B. in (11a) deutlich wird, wo C eine willkürliche Konstante darstellt. Für die Vertauschung der Grenzen gilt

$$\mathfrak{P}_{x_1}^{x_2} f(x)^{dx} = \frac{1}{\mathfrak{P}_{x_2}^{x_1} f(x)^{dx}} \tag{17}$$

In manchen Fällen läßt sich das bestimmte Produktal zwischen gewissen Grenzen auswerten, obgleich das unbestimmte Produktal keine allgemeine Auflösung gestattet oder doch sehr kompliziert wird; so z. B.

$$\mathfrak{P}_0^1 x^{p\,dx} = e^{-p} \tag{18a}$$

$$\mathfrak{P}_1^0 x^{dx} = e \tag{18b}$$

Die letzte Formel enthält zugleich eine bemerkenswerte Darstellung der Zahl e als das längs der Diagonale des Einheitsquadrats rückwärts genommene Produktal.

Die lineare Funktion führt auf ein komplizierteres Produktal. Es wird nämlich

$$\prod (ax+b)^{dx} = C \cdot a^x \cdot e^{\left(x+\frac{b}{a}\right)\left[\log\left(x+\frac{b}{a}\right)-1\right]} \tag{19}$$

Rechnung.

$$\prod (ax+b)^{dx} = a^x \cdot \prod \left(x+\frac{b}{a}\right)^{dx}$$

Mit $a = \frac{b}{a}$ wird

$$\prod_{x_0}^{x_1} (x+a)^{dx} = e^{\int_{x_0}^{x_1} \log(x+a)\,dx}$$

Hier wird mit $y = \log x$

$$\int_{x_0}^{x_1} \log(x+a)\,dx = \int_{x_0+a}^{x_1+a} \log x\,dx = \int_{\log(x_0+a)}^{\log(x_1+a)} y \cdot e^y\,dy = [\log(x_1+a)-1]\cdot(x_1+a)+C$$

wo für die letzte Umformung eine partielle Integration benutzt wird. Einsetzen dieser Werte führt auf (19) *. — Es ist leicht, von hier aus das Produktal einer rationalen Funktion allgemein darzustellen, indem man den Quotienten der beiden Polynome nach (15) zerlegt, jedes Polynom nach dem Fundamentalsatz der Algebra in ein Produkt von linearen Faktoren zerlegt und nach (14) und (19) behandelt.

Es sei noch bemerkt, daß das Produktal nach (3) nur für positive Funktionen definiert ist, da das Produkt (3) für negative Funktionen kein definiertes Vorzeichen besitzt. In (8) kommt dies dadurch zum Ausdruck, daß negatives $f(x)$ keinen reellen Logarithmus besitzt.

§ 3. Das Quotial. Die Umkehrung des Produktals nennen wir Quotial und definieren: Ist $f(x)$ das Produktal von $f^*(x)$, so heißt $f^*(x)$ das Quotial von $f(x)$.

Wir können das Quotial ebenso aus dem Differentialquotienten entwickeln, wie wir das Produktal aus dem Integral entwickelt haben. Der Differentialquotient von $f(x)$ ist definiert durch

$$f'(x) = \frac{df}{dx} = \lim_{dx=0} \frac{f(x+dx)-f(x)}{dx} \tag{20}$$

* Die Formel (19) wurde auf Anregung von Herrn stud. V. Bargmann, dem ich ebenso wie Herrn stud. M. Strauß für Durchsicht der Korrektur danke, als Zusatz bei der Korrektur eingefügt.

Das Quotial erhalten wir, indem wir hierin formal jedes Operationszeichen durch das nächsthöhere ersetzen, also das Minuszeichen durch den Bruchstrich und den Bruchstrich durch die Wurzel:

$$f^*(x) = \sqrt[dx]{f(x)} = \lim_{dx=0} \sqrt[dx]{\frac{f(x+dx)}{f(x)}} \tag{21}$$

Man überzeugt sich leicht, daß diese Bildung in der Tat die Umkehrung der Definition (3) bedeutet. Das Zeichen für das Quotial ist in Analogie zu dem Wurzelzeichen gebildet, ähnlich wie das Zeichen für den Differentialquotienten dem Bruchstrichzeichen nachgebildet ist. Auch benutzen wir das Symbol $f^*(x)$ für das Quotial in entsprechendem Sinne, wie das Symbol $f'(x)$ für den Differentialquotienten benutzt wird.

Wir können das Quotial auf den Differentialquotienten zurückführen, analog zu der Zurückführung des Produktals auf das Integral. Aus (21) folgt

$$\log f^*(x) = \lim_{dx=0} \frac{1}{dx} [\log f(x+dx) - \log f(x)] = \frac{d}{dx} [\log f(x)] = \frac{f'(x)}{f(x)},$$

also folgt

$$\sqrt[dx]{f(x)} = e^{\frac{f'(x)}{f(x)}} \tag{22}$$

Diese Beziehung, welche auch aus (8) gewonnen werden kann, kann zugleich als Beweis für die Existenz des Grenzwertes (21) gelten; aus ihr folgt, daß die Bedingungen für die Existenz des Quotials dieselben sind wie für die Existenz des Differentialquotienten mit Hinzutreten der Forderung, daß $f(x)$ von Null verschieden ist. Es sei übrigens bemerkt, daß das Quotial auch für negative $f(x)$ definiert ist, da der Quotient der Ordinaten in (21) dann ebenfalls positiv ist; das Vorzeichen der Wurzel in (21) wollen wir als positiv festsetzen.

Während der Differentialquotient die Anstiegs*richtung* mißt, mißt das Quotial das Anstiegs*verhältnis*. Parallele Linienelemente von Kurven haben deshalb verschiedenes Quotial, wenn sie sich in verschiedener Höhe über der x-Achse befinden. Im Schnittpunkt mit der Achse wird das Quotial unendlich. Dagegen haben Funktionen, die sich um einen konstanten *Faktor* unterscheiden, gleiches Quotial; das Quotial ist also invariant gegen eine gleichmäßige Dehnung der Ordinaten. Diese Eigenschaft ist die Analogie zu der Invarianz des Differentialquotienten gegen Parallelverschiebung der Horizontalachse. Die lineare Funktion hat deshalb veränderliches Quotial, während die Funktion konstanten Quotials die Exponentialfunktion ist; sie besitzt eben konstantes Anstiegsverhältnis.

Auch hier übernimmt also die Exponentialfunktion die Rolle, die in der Differentialrechnung die lineare Funktion besitzt.

Folgende Quotialformeln lassen sich leicht aus (22) ableiten:

$$\int \frac{dx}{e^x} = e \tag{23a}$$

$$\int \frac{dx}{a^x} = a \tag{23b}$$

$$\int \frac{dx}{e^{\varphi(x)}} = e^{\varphi'(x)} \tag{24}$$

$$\int \frac{dx}{a} = 1 \tag{25}$$

$$\int \frac{dx}{x} = \int \frac{dx}{a \,.\, x} = e^{\frac{1}{x}} \tag{26}$$

$$\int \frac{dx}{ax + b} = e^{\frac{a}{ax + b}} \tag{27}$$

$$\int \frac{dx}{a \,.\, f(x)} = \int \frac{dx}{f(x)} \tag{28}$$

$$a \,.\, \int \frac{dx}{f(x)} = \int \frac{dx}{a^x \,.\, f(x)} \tag{29}$$

$$\int \frac{dx}{u(x) \,.\, v(x)} = \int \frac{dx}{u(x)} \,.\, \int \frac{dx}{v(x)} \tag{30}$$

$$\int \frac{dx}{\frac{u(x)}{v(x)}} = \int \frac{dx}{u(x)} : \int \frac{dx}{v(x)} \tag{31}$$

$$\frac{d}{dx} \int \frac{dx}{f(x)} = \int \frac{dx}{f(x)} \cdot \frac{d}{dx}\left[\frac{f'(x)}{f(x)}\right] \tag{32}$$

§ 4. Die beiden charakteristischen Funktionen. Mit dem Produktalbegriff ist zwar die Grundlage für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit einer stetigen Folge geschaffen, aber es tritt eine Schwierigkeit hinzu, welche verhindert, daß wir ohne weiteres einen Produktalansatz an die Spitze stellen. Denken wir uns das Ereignis mit dem eindimensional veränderlichen Merkmal u behaftet — wir wollen im folgenden nur derartige eindimensionale Merkmalräume behandeln, die Ausdehnung auf mehrere Dimensionen enthält keine grundsätzlichen Schwierigkeiten —, so können wir den Verlauf der Folge mit der Zeit t in der u, t-Ebene zeichnen; die Bahn des „Merkpunktes" wird dann eine irgendwie hin- und hergewundene Linie darstellen. Es würde nun aber dem Grundgedanken unserer Überlegungen widersprechen, wollten wir die Bahn als eine strenge Linie ansehen; vielmehr müssen wir ihr eine gewisse Breite zuerkennen, der Merkpunkt wird nur mit einer gewissen

Genauigkeit zu lokalisieren sein. Die Breitenausdehnung ist nun für die Wahrscheinlichkeit von additiver Natur, der Merkpunkt wird sich im Intervall $du^{(1)}$ oder $du^{(2)}$ oder ... $du^{(n)}$ befinden; es entsteht deshalb die Aufgabe, einen Ansatz zu finden, der in der u-Richtung dem stetigen Additionstheorem, in der t-Richtung dem stetigen Multiplikationstheorem gerecht wird. Zu diesem Zwecke untersuchen wir die Verhältnisse in der u, t-Ebene genauer, während wir den Produktalbegriff zunächst zurückstellen.

Nach dem Gesagten haben wir die allgemeine Fragestellung stetiger Wahrscheinlichkeitsfolgen folgendermaßen zu formulieren (vgl. Fig. 1): Der Merkpunkt P möge sich zur Zeit t_0 innerhalb des Intervalls $A_0 B_0$ befinden; wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß er sich zur Zeit t_n innerhalb $A_n B_n$ befindet und den Weg dahin innerhalb des Gebiets $(A\,B)$ zurückgelegt hat? Dabei sei $(A\,B)$ das von $A_0 A_1 \dots A_n$ und $B_0 B_1 \dots B_n$ berandete Gebiet.

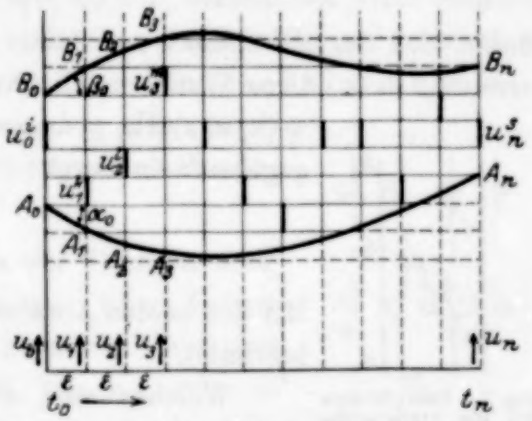


Fig. 1. Die Bahn der Wahrscheinlichkeitskette als Sprungkombination.

In dieser Form ist die Frage jedoch noch unbestimmt. Die zu berechnende Wahrscheinlichkeit wird davon abhängen, an welcher Stelle von $A_0 B_0$ sich der Merkpunkt in der Ausgangsstellung befindet. Man muß deshalb für die Ausgangsstellung einen mittleren Wert zugrunde legen, und dieser ist wieder nur definiert, wenn man sich das Intervall $A_0 B_0$ mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\varphi_0(u_0)$$

belegt denkt derart, daß $\varphi_0(u_0)\,du_0$ die Wahrscheinlichkeit für die Lage des Merkpunktes zwischen u_0 und $u_0 + du_0$ ist [$\varphi_0(u_0) =$ konstant würde dabei nur einen Spezialfall bedeuten]. Es ist deshalb zweckmäßig, sich nicht nur einen Merkpunkt, sondern eine mit der Dichte $\varphi_0(u_0)$ angeordnete stetige Schar von Merkpunkten längs $A_0 B_0$ zu denken, die sich wie eine Strömung nach rechts ausbreitet; dann läßt sich die gesuchte Wahrscheinlichkeit in eine Häufigkeit übersetzen, und die genannte Fragestellung gilt dem Quotienten aus der Zahl derjenigen Bahnen, die innerhalb des Gebietes $(A\,B)$ nach $A_n B_n$ gelangen, und der Zahl der Bahnen überhaupt. Oder man wählt an Stelle der Raum-

gesamtheit die Zeitgesamtheit und denkt sich nur einen Merkpunkt, der jedoch zu wiederholten Malen in der Ausgangslage beginnt und dabei seine Ausgangsstellungen im Verhältnis $\varphi_0(u_0)$ wechselt; dann gilt die Frage dem Quotienten aus der Zahl derjenigen Fälle, in denen der Merkpunkt innerhalb des Gebietes $(A\,B)$ nach $A_n B_n$ gelangt, und der Zahl der Fälle überhaupt.

Um die Frage weiter präzisieren zu können, brauchen wir noch einen zweiten Ansatz, nämlich für die Steuerungswahrscheinlichkeit. Sei der Merkpunkt in u_0 gelegen (Fig. 2), dann besteht eine Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$\psi(u_0\, u_1\, \varepsilon)$$

dafür, daß der Merkpunkt zur Zeit $t + \varepsilon$ einen vorgegebenen Punkt u_1 erreicht, d. h. diese Wahrscheinlichkeit wird in üblicher Weise durch $\psi(u_0\, u_1\, \varepsilon)\, d\, u_1$ gemessen, also für Intervalle $A_1 B_1$ längs u_1 gegeben sein durch

$$\int_{A_1}^{B_1} \psi(u_0\, u_1\, \varepsilon)\, d\, u_1$$

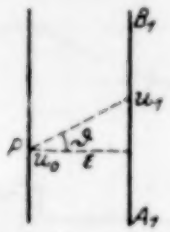


Fig. 2. Zum Ansatz für die Steuerungswahrscheinlichkeit.

Mit den beiden Ansätzen φ und ψ ist das Problem völlig bestimmt.

Welches sind die allgemeinsten an $\psi(u_0\, u_1\, \varepsilon)$ zu stellenden Anforderungen? Wir können sie erhalten, wenn wir uns überlegen, an welchen Stellen die Wahrscheinlichkeit in Gewißheit übergehen soll. Erstens muß dies eintreten, wenn das Intervall $A_1 B_1$ an beiden Seiten ins Unendliche strebt; denn irgend einen Wert u_1 muß der Merkpunkt zur Zeit t_1 mit Gewißheit annehmen. Es muß also gelten

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(u_0\, u_1\, \varepsilon)\, d\, u_1 = 1 \tag{33}$$

Zweitens soll aber Gewißheit auch für solche endlichen Intervalle $A_1 B_1$ bestehen, die der Ausgangslage des Merkpunktes infinitesimal benachbart sind; wir werden deshalb zu fordern haben, daß

$$\lim_{\varepsilon=0} \int_{A_1}^{B_1} \psi(u_0\, u_1\, \varepsilon)\, d\, u_1 = 1 \quad \text{für} \quad A_1 < u_0 < B_1 \tag{34}$$

Aus (33) und (34) folgt dann, daß

$$\lim_{\varepsilon=0} \int_{A_1}^{B_1} \psi(u_0\, u_1\, \varepsilon)\, d\, u_1 = 0 \quad \text{für} \quad \begin{cases} u_0 < A_1 \\ u_0 > B_1 \end{cases} \tag{35}$$

Mit (33), (34) und (35) sind die allgemeinsten Eigenschaften der Steuerungswahrscheinlichkeit festgelegt.

Um die Bedeutung dieser Forderungen zu veranschaulichen, ist es zweckmäßig, sie in Wahrscheinlichkeitseigenschaften diskreter Intervallfolgen zu übersetzen. Sei P (Fig. 3) die Lage des Merkpunktes zur Zeit t_0 und W die Wahrscheinlichkeit, daß ein betrachtetes Intervall von P aus erreicht wird. Für das Intervall a besteht dann ein bestimmtes W zwischen 0 und 1. Wird das Intervall a über die Lagen $a_1 a_2$ nach a_3 verschoben, so geht W wegen (34) gegen 1. Das gleiche gilt für das Intervall b, wenn es über $b_1 b_2$ nach a_3 verschoben wird. Dagegen gilt es nicht, wenn b über $c_1 c_2$ nach c_3 verschoben wird, sondern dieses W geht nach (35) gegen 0, und ebenso geht W nach 0, wenn a über $d_1 d_2$ nach d_3 verschoben wird. Der Wahrscheinlichkeitszustand einer Punktumgebung ist also durch Folgen von nach 1 oder 0 konvergenter Wahrscheinlichkeit dargestellt.

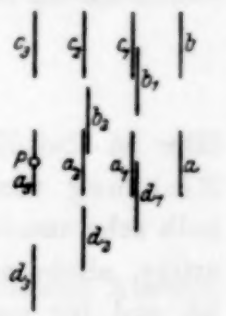



Fig. 3.
Wahrscheinlichkeitszustand einer Punktumgebung.

Unser Ansatz verleiht deshalb der Tatsache Ausdruck, daß sinnvolle Aussagen nur über Intervalle von endlicher Größe gemacht werden können. Die Wahrscheinlichkeit, einen noch so nah benachbarten Punkt zu treffen, ist $= 0$, denn $\psi(u_0 u_1 \varepsilon)\, du_1$ geht mit du_1 nach 0. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Merkpunkt streng in einem vorgegebenen Punkt P liegt, ist überhaupt keine definierte Größe; faßt man diese Wahrscheinlichkeit als Limes einer Folge von benachbarten Punkten auf, so ist sie $= 0$, faßt man sie als Limes einer Folge von endlichen Intervallen auf, die derart kleiner werden, daß sie sich auf P zusammenziehen, so kann dieser Limes jeden Wert zwischen 0 und 1 haben. Auch die Wahrscheinlichkeit, daß der Merkpunkt „da liegt, wo er liegt", kann deshalb nur dann sinnvoll $= 1$ gesetzt werden, wenn diesem Ort eine endliche Ausdehnung zukommt.

Zusammenfassend dürfen wir sagen: Die Aussage, daß der Merkpunkt sich zur Zeit t in P befindet, wird für uns repräsentiert durch die beiden Aussagen:

1. Jedes noch so kleine Intervall du, das bei festgehaltener Größe derart verschoben wird, daß in der Grenzlage P innerhalb du liegt, liefert eine nach 1 konvergente Wahrscheinlichkeitsfolge.

2. Jedes noch so große Intervall Δu, welches bei festgehaltener Größe derart verschoben wird, daß in der Grenzlage P außerhalb Δu liegt, liefert eine nach 0 konvergente Wahrscheinlichkeitsfolge.

Die Bedeutung der Funktion ψ sei noch kurz durch Wahl spezieller Ansätze veranschaulicht. Ein wichtiger Ansatz ist z. B.:

$$\psi(u_0 u_1 \varepsilon) = \frac{s}{\varepsilon \cdot \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{s^2}{\varepsilon^2}(u_1 - u_0)^2} \tag{36}$$

ψ ist hier eine Exponentialfunktion (vgl. Fig. 4), deren Präzisionsmaß s/ε mit verschwindendem ε nach ∞ geht; bezeichnen wir mit ϑ den Winkel vom Merkpunkt u_0 zum Aufpunkt u_1 (Fig. 2), so können wir* mit

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{u_1 - u_0}{\varepsilon} \qquad \psi(u_0 \vartheta) = \psi(u_0 u_1 \varepsilon) \frac{\partial u_1}{\partial \vartheta} \tag{37}$$

den Ansatz (36) umschreiben in

$$\psi(u_0 \vartheta) = \frac{s}{\sqrt{\pi}} e^{-s^2 \operatorname{tg}^2 \vartheta} (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta). \tag{38}$$

Hier ist also die Steuerungswahrscheinlichkeit eine Funktion allein der Richtung vom Merkpunkt zum Aufpunkt. Dieser Ansatz ist deshalb sehr anschaulich; doch sei bemerkt, daß die Beschränkung auf derartige, allein von der Richtung abhängige Funktionen nicht notwendig ist und für manche Zwecke nicht festgehalten werden kann. So ist der Ansatz

$$\psi(u_0 u_1 \varepsilon) = \frac{s}{\sqrt{\varepsilon}\sqrt{\pi}} e^{-\frac{s^2}{\varepsilon}(u_1 - u_0)^2} \tag{39}$$

in welchem erst das Quadrat des Präzisionsmaßes mit $\varepsilon \to 0$ nach ∞ geht, dem Ansatz (36) in den grundlegenden Eigenschaften (33), (34), (35) gleichwertig; er läßt sich jedoch nicht in eine Funktion von u_0 und ϑ allein umschreiben, sondern enthält in der durch (37) bestimmten Form immer außerdem noch u_1 bzw. ε.

§ 5. Die beiden Grundwahrscheinlichkeiten. Wir können jetzt zwei grundlegende Wahrscheinlichkeiten berechnen, die wir uns

---

* In bezug auf die Bezeichnung sei bemerkt, daß wir eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $f(x)$ immer so formuliert denken wollen, daß $f(x)\,dx$ die Wahrscheinlichkeit angibt; es ist also $\psi(u, \vartheta)\,d\vartheta$ die Wahrscheinlichkeit, daß der Merkpunkt innerhalb eines Winkelgebiets $d\vartheta$ fortschreitet, und deshalb tritt in (37) die Ableitung $\frac{\partial u_1}{\partial \vartheta}$ auf. Sie entsteht aus der Funktionaldeterminante, die bei der Transformation einer Integrationsvariablen auftritt.

am besten an einem Urnenschema klarmachen. Sei p_i die Wahrscheinlichkeit, eine Urne U_i zu wählen, und q_i die Wahrscheinlichkeit, aus der Urne U_i eine Kugel mit dem Merkmal M zu ziehen, so ist die Wahrscheinlichkeit w', aus U_1 oder U_2 oder ... U_r die Kugel M zu ziehen, gegeben durch

$$w' = \sum_1^r p_i q_i \tag{40}$$

w' ist eine Absolutwahrscheinlichkeit, es mißt die Wahrscheinlichkeit des Eintretens von M auf dem Wege über U_1 oder ... U_r. Sind $U_1 \dots U_r$ alle in Betracht kommenden Urnen, d. h. ist $\sum_1^r p_i = 1$, so ist w' die absolute Totalwahrscheinlichkeit. Wir können aber auch nach der relativen Wahrscheinlichkeit w fragen, daß M gezogen wird, wenn U_1 oder ... U_r schon gezogen ist; diese Wahrscheinlichkeit ist ein Mittelwert und berechnet sich zu

$$w = \frac{\sum_1^r p_i q_i}{\sum_1^r p_i} \tag{41}$$

Dieser Ausdruck ist nur für $\sum_1^r p_i = 1$ mit der entsprechenden Absolutwahrscheinlichkeit identisch, sonst größer. w ist der Typus der ersten von den uns interessierenden Wahrscheinlichkeiten.

Wenn wir jetzt diesen Gedankengang auf unsere stetige Wahrscheinlichkeitsfolge übertragen wollen, ist es zweckmäßig, die stetige Folge nach den Dimensionen u und t in eine diskrete aufzulösen; diesem Zweck dienen die in Fig. 1 gezeichneten schachbrettartigen Linien. Die Wahrscheinlichkeit, von dem (stark gezeichneten) Intervall u_0^i nach dem (ebenfalls stark gezeichneten) Intervall u_1^k zu kommen, ist $\psi(u_0^i u_1^k \varepsilon)\, du_1^k$. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Merkpunkt gerade in u_0^i liegt, ist $\varphi_0(u_0^i)\, du_0^i$; also ist die (41) entsprechende Wahrscheinlichkeit, wenn jetzt w nicht mehr die Wahrscheinlichkeit, sondern die Wahrscheinlichkeitsfunktion bezeichnet und m_0 die Anzahl der Intervalle du_0 zwischen A_0 und B_0 bedeutet:

$$w\, du_1^k = \frac{1}{\sum_{i=1}^{m_0} \varphi_0(u_0^i)\, du_0^i} \cdot \sum_{i=1}^{m_0} \varphi_0(u_0^i)\, \psi(u_0^i u_1^k \varepsilon)\, du_0^i\, du_1^k \tag{42}$$

Gehen wir jetzt zum Limes $du = 0$ über, so können wir überall den oberen Index weglassen, da die Summation in den Integralzeichen zum Ausdruck kommt; wir erhalten dann das Resultat:

Sei $w\,du_1$ die relative Wahrscheinlichkeit, daß der zwischen A_0 und B_0 mit der Verteilungswahrscheinlichkeit $\varphi_0(u_0)$ gelegene Merkpunkt nach dem kleinen Intervall du_1 zwischen u_1 und $u_1 + du_1$ gelangt, so ist

$$w = \frac{1}{\int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\,du_0} \cdot \int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\,\psi(u_0 u_1 \varepsilon)\,du_0 \qquad (43)$$

Zur Veranschaulichung zeichnen wir in Fig. 4 für ψ den Ansatz (39), für $\varphi_0(u_0)$ wählen wir ebenfalls eine Exponentialfunktion, und zwar (75). Die Berechnung von w erfolgt dann durch Superposition der verschiedenen (rechts gezeichneten) glockenförmigen ψ-Kurven, deren jede mit einem Gewicht multipliziert ist, welches durch denjenigen Ordinatenwert der (links gezeichneten) φ_0-Kurve gegeben ist, der dem Mittelpunkt der betreffenden ψ-Kurve entspricht. Der in (43) im Nenner voranstehende Faktor bedeutet den Flächeninhalt der φ_0-Kurve in dem Intervall $A_0 B_0$. Die Superpositionskurve $\varphi_1(u_1)$, die hier wieder eine Exponentialfunktion ist, und deren Präzisionsmaß h_1 durch (81) gegeben ist (Rechnung in § 7), ist ebenfalls gezeichnet.

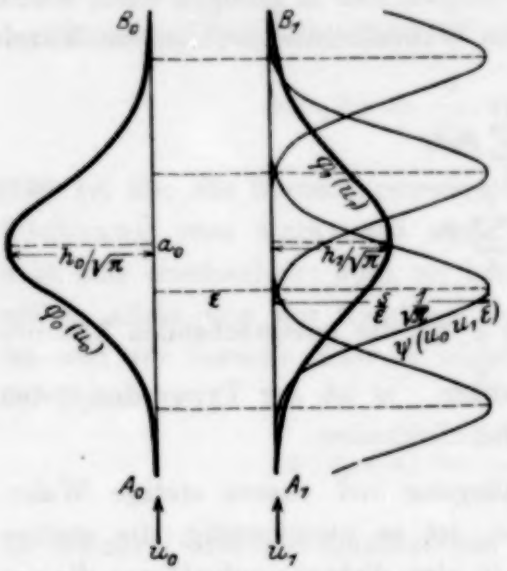


Fig. 4. Exponentialfunktionen als Verteilungs- und Steuerungsfunktionen.

Die zweite uns interessierende Wahrscheinlichkeit gilt dem Eintreffen des Merkpunktes in irgend einem Intervall du_1 zwischen A_1 und B_1; sie wird erhalten durch Integration längs u_1, ist also

$$W = \int_{A_1}^{B_1} w\,du_1 = \int_{A_1}^{B_1} \varphi_1(u_1)\,du_1 \qquad (44)$$

W bedeutet den Flächeninhalt der Superpositionskurve in dem Abschnitt $A_1 B_1$ (Fig. 4). Mit (43) und (44) erhalten wir:

Sei W die relative Wahrscheinlichkeit, daß der zwischen A_0 und B_0 mit der Verteilungswahrscheinlichkeit $\varphi_0(u_0)$ gelegene Merkpunkt nach irgend einem Punkt des ganzen Intervalls $A_1 B_1$ gelangt, so ist

$$W = \frac{1}{\int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\, du_0} \cdot \int_{A_1}^{B_1} \int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\, \psi(u_0 u_1 \varepsilon)\, du_0\, du_1 \tag{45}$$

Man beachte, daß hier u_0 und u_1 in verschiedener Weise behandelt sind. Der Übergang von w zu W bedeutet eine Vergrößerung der Wahrscheinlichkeit, denn die Zulassung eines größeren Spielraumes längs u_1 vergrößert die Wahrscheinlichkeit; W ist größer als $w\, du_1$. Die Integration längs u_1 hat also additive Bedeutung. Dagegen bedeutet die Vergrößerung des Spielraumes längs u_0 nicht eine additive Vermehrung der Wahrscheinlichkeit, sondern sie ändert w nur im Sinne eines Mittelwerts und kann eventuell auch eine Verkleinerung von w herbeiführen; Vergrößerung des Intervalls $A_0 B_0$ braucht eben nicht den Prozentsatz der von $A_0 B_0$ nach $A_1 B_1$ führenden Bahnen zu verändern. Die Integration längs u_0 hat also die Bedeutung einer Mittelbildung, daher der vorangesetzte Faktor mit dem Integral im Nenner. Die Verschiedenheit rührt daher, daß wir W als relative Wahrscheinlichkeit angesetzt haben.

Über den Wert von W für $\lim \varepsilon = 0$ können wir eine Aussage machen. Vertauschen wir in (45) die Integrationen, so wird

$$W = \frac{1}{\int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\, du_0} \cdot \int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0) \int_{A_1}^{B_1} \psi(u_0 u_1 \varepsilon)\, du_1\, du_0 \tag{46}$$

Nun ist nach (34), (35)

$$\lim_{\varepsilon = 0} \int_{A_1}^{B_1} \psi(u_0 u_1 \varepsilon)\, du_1 = \begin{cases} 1 \text{ für } A_1 < u_0 < B_1 \\ 0 \quad , \quad u_0 < A_1 \text{ oder } u_0 > B_1 \end{cases} \tag{47}$$

Also wird, wenn A_1 stetig in A_0 und B_1 stetig in B_0 übergeht,

$$W_{\lim \varepsilon = 0} = \frac{1}{\int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\, du_0} \cdot \int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\, du_0 = 1 \tag{48}$$

In dem Ansatz (45) ist also in der Tat unsere Forderung zum Ausdruck gekommen, daß die relative Wahrscheinlichkeit infinitesimal in Gewißheit übergehen soll.

Ähnliches können wir für (43) schließen, wenn wir $w\,du_1$ auffassen als ein W für nahe benachbarte Grenzen A_1, B_1, d. h. wenn wir

$$w = \frac{\partial W}{\partial B_1} = \frac{\partial W}{\partial u_1} \tag{49}$$

setzen, indem wir in leichtverständlicher Schreibweise die Differentiation nach der oberen Grenze als Differentiation nach der Integrationsvariablen schreiben. Wenn wir dann in (46) die Integration derart ausführen, daß die Grenzen A_1 und B_1 nicht stetig in A_0 und B_0 übergehen, sondern ihren festen Wert behalten (das Intervall $A_1 B_1$ liegt dabei „innerhalb" von $A_0 B_0$), so liefert wegen (47) für die Integration nach u_0 nur das Glied $\varphi_0(u_1)$ einen Beitrag $\varphi_0(u_1)\,du_0$, und wir erhalten

$$w\,du_1 = \varphi_1(u_1)\,du_1 = \frac{1}{\int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\,du_0} \cdot \varphi_0(u_1)\,du_0$$

Wenn wir jetzt $\varphi_0(u_0)$ so normieren, daß

$$\int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\,du_0 = 1 \tag{50}$$

wird, können wir deshalb mit $du_1 = du_0$ schreiben

$$\lim_{s=0} \varphi_0(u_1) = \varphi_1(u_1) \tag{51}$$

d. h. die Verteilungsfunktionen φ_i der einzelnen Querschnitte u_i gehen stetig ineinander über, oder: $\varphi(u, t)$ ist bei festgehaltenem u stetig in bezug auf t.

Wir wollen nun beide Ansätze, die vorerst ja nur den Schritt von dem Querschnitt u_0 zu dem Querschnitt u_1 bedeuten, ausdehnen auf n derartige Schritte, um damit den ganzen Flächenstreifen $(A\ B)$ zu erfassen. Die Wahrscheinlichkeit, von $A_0\ B_0$ nach $A_n\ B_n$ zu kommen, führt auf eine Summation „über alle Wege"; um diesen Begriff zu präzisieren, gehen wir auf die schachbrettartige Zerlegung der stetigen Wahrscheinlichkeitsfolge zurück.

Wir zerlegen jeden Weg in Sprünge und verstehen unter einem „Weg in der Näherung du, dt" jede Sprungkombination, zu welcher auf jedem Querschnitt u_i ein und nur ein Intervall du_i gehört (z. B. die Folge der in Fig. 1 stark gezeichneten Intervalle $u_0^i\ u_1^k\ u_2^l \dots u_n^s$). Wir fragen nun nach der Wahrscheinlichkeit $w'\,du_n$, auf einem beliebigen Wege von u_0^i nach u_n^s zu kommen; hierbei gehen alle Wege additiv ein, und es wird

$$w' = \sum_{k=1}^{m_1} \sum_{l=1}^{m_2} \cdots \sum_{r=1}^{m_{n-1}} \varphi_0(u_0^i)\,\psi(u_0^i u_1^k \varepsilon)\,\psi(u_1^k u_2^l \varepsilon) \dots \psi(u_{n-1}^r u_n^s \varepsilon)\,du_{n-1}^r \dots du_2^l\,du_1^k.$$

Dehnen wir die Ausgangsstellung auf das ganze Intervall $A_0 B_0$ aus, so bedeutet dies wieder nur eine Mittelbildung, und es wird

$$w = \frac{1}{\sum_{i=1}^{m_0} \varphi_0(u_0^i)\, d u_0^i}$$

$$\cdot \sum_{i=1}^{m_0} \sum_{k=1}^{m_1} \sum_{l=1}^{m_2} \cdots \sum_{r=1}^{m_{n-1}} \varphi_0(u_0^i)\, \psi(u_0^i u_1^k \varepsilon)\, \psi(u_1^k u_2^l \varepsilon) \cdots \psi(u_{n-1}^r u_n^s \varepsilon)\, d u_{n-1}^r \cdots d u_2^l\, d u_1^k\, d u_0^i. \quad (52)$$

Gehen wir jetzt zur Grenze $du = 0$ über, so dürfen wir wegen der auftretenden Integralzeichen wieder die oberen Indizes weglassen und erhalten

$$w = \frac{1}{\int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\, d u_0}$$

$$\cdot \int_{A_0}^{B_0} \int_{A_1}^{B_1} \int_{A_2}^{B_2} \cdots \int_{A_{n-1}}^{B_{n-1}} \varphi_0(u_0)\, \psi(u_0 u_1 \varepsilon)\, \psi(u_1 u_2 \varepsilon) \cdots \psi(u_{n-1} u_n \varepsilon)\, d u_{n-1} \cdots d u_2\, d u_1\, d u_0 \quad (53\,\mathrm{a})$$

$$= \frac{1}{\int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\, d u_0} \cdot \int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0) \int_{A_1}^{B_1} \psi(u_0 u_1 \varepsilon)$$

$$\cdot \int_{A_2}^{B_2} \psi(u_1 u_2 \varepsilon) \cdots \int_{A_{n-1}}^{B_{n-1}} \psi(u_{n-2} u_{n-1} \varepsilon)\, \psi(u_{n-1} u_n \varepsilon)\, d u_{n-1} \cdots d u_2\, d u_1\, d u_0 \quad (53\,\mathrm{b})$$

Der Übergang zu W vollzieht sich wieder im additiven Sinne, also im Sinne von (44):

$$W = \frac{1}{\int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\, d u_0}$$

$$\cdot \int_{A_0}^{B_0} \int_{A_1}^{B_1} \int_{A_2}^{B_2} \cdots \int_{A_{n-1}}^{B_{n-1}} \int_{A_n}^{B_n} \varphi_0(u_0) \psi(u_0 u_1 \varepsilon) \psi(u_1 u_2 \varepsilon) \cdots \psi(u_{n-1} u_n \varepsilon)\, d u_n\, d u_{n-1} \cdots d u_2\, d u_1\, d u_0 \quad (54\,\mathrm{a})$$

$$= \frac{1}{\int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)\, d u_0} \cdot \int_{A_0}^{B_0} \varphi_0(u_0)$$

$$\cdot \int_{A_1}^{B_1} \psi(u_0 u_1 \varepsilon) \int_{A_2}^{B_2} \psi(u_1 u_2 \varepsilon) \cdots \int_{A_{n-1}}^{B_{n-1}} \psi(u_{n-2} u_{n-1} \varepsilon) \int_{A_n}^{B_n} \psi(u_{n-1} u_n \varepsilon)\, d u_n\, d u_{n-1} \cdots d u_2\, d u_1\, d u_0 \quad (54\,\mathrm{b})$$

(53) und (54) sind die allgemeinen Formulierungen der gesuchten beiden Wahrscheinlichkeiten. In (53a) und (54a) tritt die Integration

als Summation „über alle Wege" deutlich hervor. In der Schreibweise (53b) und (54b) ist an Stelle dessen eine Verkettung von Summation und Multiplikation getreten; jedes Integral reicht hier bis zu seinem zugehörigen Differentialzeichen. In beiden Wahrscheinlichkeiten ist der Grenzübergang zu $du = 0$ bereits vollzogen. Was aber noch aussteht, ist der Grenzübergang zu $dt = 0$; er enthält eine besondere Schwierigkeit, weil dabei die Anzahl der Integrationen nach unendlich geht. Die Lösung dieses Problems vollzieht erst der Begriff des Produktals.

§ 6. **Verwandlung eines unendlichfachen Integrals in ein Produktal.** Wir schreiben (54) in der Form:

$$W = \prod_{i=0}^{n-1} \left[\frac{1}{\int_{A_i}^{B_i} \varphi_i(u_i)\, du_i} \cdot \int_{A_{i+1}}^{B_{i+1}} \int_{A_i}^{B_i} \varphi_i(u_i)\, \psi(u_i u_{i+1} \varepsilon)\, du_i\, du_{i+1} \right] \tag{55a}$$

$$\varphi_i(u_i) = \int_{A_{i-1}}^{B_{i-1}} \varphi_{i-1}(u_{i-1})\, \psi(u_{i-1} u_i \varepsilon)\, du_{i-1} \tag{55b}$$

Dies ist nur eine identische Zerlegung, von der man sich durch sukzessives Einsetzen der Rekursionsformel (55b) in (55a) leicht überzeugt; sie läßt sich jedoch auch anschaulich deuten. (55a) bedeutet nämlich die Zerlegung der Wahrscheinlichkeit, von $A_0 B_0$ nach $A_n B_n$ zu kommen, in die Einzelschritte der Wahrscheinlichkeit, von $A_0 B_0$ nach $A_1 B_1$, dann von $A_1 B_1$ nach $A_2 B_2$ usw. zu kommen, also in aufeinanderfolgende relative Wahrscheinlichkeiten; jede der hierbei auftretenden Einzelwahrscheinlichkeiten ist von der Form (45) und hat deshalb den voranstehenden Faktor mit dem Integral im Nenner. Die zugehörige Gewichtsfunktion $\varphi_i(u_i)$ berechnet sich — dies ist der Sinn von (55b) — aus der vorangehenden Gewichtsfunktion analog zu (43); daß in (55b) der Faktor mit dem Integral im Nenner fehlt, liegt daran, daß (55b) die absolute Gewichtsfunktion selbst angibt.

Wir wollen (55b) nach u_i integrieren:

$$\int_{A_i}^{B_i} \varphi_i(u_i)\, du_i = \int_{A_i}^{B_i} \int_{A_{i-1}}^{B_{i-1}} \varphi_{i-1}(u_{i-1})\, \psi(u_{i-1} u_i \varepsilon)\, du_{i-1}\, du_i \tag{56}$$

Führen wir jetzt die Bezeichnung ein

$$\int_{A_i}^{B_i} \varphi_i(u_i)\, du_i = W_i \tag{57}$$

so können wir (55a) unter Beachtung von (56) schreiben:

$$W = \frac{W_1}{W_0} \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{W_3}{W_2} \cdots \frac{W_{n-1}}{W_{n-2}} \cdot \frac{W_n}{W_{n-1}} = \frac{W_n}{W_0} \tag{58}$$

Beachten wir, daß der Index an W_i die Abhängigkeit von t bedeutet, daß also

$$W_i = W(t) \tag{59}$$

zu schreiben ist, und daß nach (48) W eine stetige Funktion von t ist, so bedeutet (58) die Zerlegung einer stetigen Funktion in das Produkt von Ordinatenquotienten. Schreiben wir noch

$$\sqrt[dt]{\frac{W_i}{W_{i-1}}} = W_i^* \tag{60}$$

so wird (58)

$$W = \prod_1^n W_i^{*\,dt} \tag{61}$$

Jetzt können wir den Übergang zu stetiger Veränderlichkeit vollziehen. (60) geht dabei nach (21) über in das Quotial W^* von W, und (61) bedeutet mit (5) im Limes die identische Zerlegung

$$W = \frac{W_t}{W_0} = \mathfrak{J}_0^t \int \frac{dt}{W} dt \tag{62}$$

Sie ist eine Analogie zu der Identität der Differentialrechnung:

$$W = W_t - W_0 = \int_0^t \frac{d\,W}{dt}\,dt \tag{63}$$

Die Identität (62) erlaubt die Darstellung von W. Es wird nach (22)

$$W^* = e^{\sigma} \quad \sigma = \frac{1}{W} \cdot \frac{d\,W}{dt} \tag{64}$$

Es ist nach (59), (57), (56) W gleich dem Doppelintegral in (56). Wir ersetzen hierin den Index i durch die Abhängigkeit von t analog zu (59); während wir die Indizes i und $i-1$ an derselben Variablen im Limes nicht mehr zu unterscheiden brauchen, schreiben wir u' und u für die beiden Variablen u_{i-1} und u_i. Ihre Grenzwerte stehen in der Beziehung

$$A = A' + \varepsilon\,\alpha \quad B = B' + \varepsilon\,\beta \tag{65}$$

wenn α und β die Neigung der Grenzlinie des Streifens in A bzw. B charakterisieren, also die Tangens der in Fig. 1 ebenso bezeichneten Winkel bedeuten*. Dann wird

$$\frac{dW}{dt} = \lim_{\varepsilon=0} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \int_A^B \int_{A'}^{B'} \varphi(u't)\, \psi(u'u\varepsilon)\, du'\, du \tag{66}$$

Mit (66) und (64) führt jetzt (62) auf die Beziehung

$$W(t) = \prod_0^t e^{\sigma dt} \tag{67}$$

Dies ist eine Produktalgleichung für W. Da der Produktand hier als Exponentialfunktion dargestellt ist, können wir die Produktalgleichung nach (9) umschreiben in die Integralgleichung, in der noch für W sein Wert nach (57) eingesetzt sein möge:

$$\int_A^B \varphi(ut)\, du = e^{\int_0^t \sigma\, dt} \tag{68a}$$

$$\sigma = \frac{1}{\int_A^B \varphi(ut)\, du} \cdot \left[\lim_{\varepsilon=0} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \int_A^B \int_{A'}^{B'} \varphi(u't)\, \psi(u'u\varepsilon)\, du'\, du \right] \tag{68b}$$

Diese Integralgleichung bestimmt $\varphi(ut)$ für eine gegebene Steuerungsfunktion ψ als Funktion der Anfangsverteilung $\varphi(ut_0)$.

Wir können dieser Integralgleichung noch eine andere Form geben. Nach (49) und (57) ist

$$w = \frac{\partial W}{\partial u} = \varphi(ut) \tag{69}$$

Wir wollen nun w ebenfalls als ein Produktal nach t darstellen, das nur noch von dem Parameter u abhängt; wir setzen deshalb

$$w = \varphi(ut) = \varphi(ut_0) \cdot \prod_0^t e^{\tau(u)\, dt} = \varphi(ut_0) \cdot e^{\int_0^t \tau(u)\, dt} \tag{70}$$

Nach (22) und (28) ist

$$\tau(u) = \frac{1}{w} \cdot \frac{\partial w}{\partial t} \tag{71}$$

Differenziert man (69) nach t und vertauscht dabei die Differentiationen, so wird:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right) \tag{72}$$

* Sie sind dort nur an der Stelle A_0 und B_0 eingezeichnet und deshalb als α_0 und β_0 bezeichnet.

Wir erhalten deshalb aus (70), (71), (72) mit (66) die beiden Gleichungen:

$$\varphi(u\,t) = \varphi(u\,t_0)\,.\,e^{\int_{t_0}^{t}\tau\,dt} \tag{73a}$$

$$\tau = \frac{1}{\varphi(u\,t)}\cdot\left[\lim_{\varepsilon=0}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\int_{A'}^{B'}\varphi(u'\,t)\,\psi(u'\,u\,\varepsilon)\,d\,u'\right] \tag{73b}$$

welche ein (68) gleichwertiges System für die Bestimmung von $\varphi(u\,t)$ bilden.

Hiermit ist das gestellte Problem in allgemeiner Form gelöst; (68) und (73) bedeuten das Werkzeug zur Beherrschung stetiger Wahrscheinlichkeitsfolgen. Ist mit Hilfe dieser Gleichungen für eine gegebene Anfangsverteilung $\varphi(u\,t_0)$ und eine gegebene Steuerungsfunktion $\psi(u'\,u\,\varepsilon)$ die Funktion $\varphi(u\,t)$ ermittelt, so gibt (67) die Wahrscheinlichkeit an, daß der Merkpunkt sich auf irgend einem Wege innerhalb des Gebiets $(A\,B)$ nach dem Intervall $A\,B$ begibt; das Produktal formuliert also die Integration „über alle Wege". Zugleich formuliert es den multiplikativen Zuwachs der Wahrscheinlichkeit mit Verlängerung des Streifens; dieser Zuwachs wird gemessen durch

$$W^*(t) = \int^{dt} W(t) = \left(\int_{A}^{B}\varphi(u\,t)\,d\,u\right)^{dt} = e^{\alpha} \tag{74}$$

so daß also die Funktion W^* für die Längsrichtung des Merkmalraumes, für das „Werden", diejenige Rolle übernimmt, die für die Querrichtung des Merkmalraumes, für das „Nebeneinandersein", die additive Wahrscheinlichkeitsfunktion $\varphi(u,\ t = \text{const})$ besitzt. Dem $\varphi(u)\,du$ der additiven Wahrscheinlichkeit entspricht das $W^*(t)^{dt}$ der genetischen; wir nennen deshalb $W^*(t)$ eine **genetische Wahrscheinlichkeitsfunktion.**

§ 7. **Die statische und die auslaufende Kette.** Wir wollen in diesem und dem folgenden Paragraphen spezielle Ansätze für die Funktionen φ und ψ durchführen. Da es uns dabei nur um eine Veranschaulichung der im vorhergehenden entwickelten allgemeinen Methoden zu tun ist, die zugleich zeigen soll, daß überhaupt Funktionen φ und ψ von den geforderten Eigenschaften existieren, wollen wir für diese Rechnungen von einer mathematischen Vereinfachung Gebrauch machen. Wir wollen nämlich das Gebiet $(A\,B)$ nicht mit scharfem Rand vorgeben, da ein solcher Rand die Rechnung wesentlich kompliziert, sondern

das Intervall $A_0 B_0$ an beiden Seiten ins Unendliche ausdehnen und mit einer Dichte $\varphi(u\, t_0)$ belegt denken, die im Sinne einer Exponentialfunktion im mittleren Gebiet ihren Hauptanteil hat und nach außen zu gegen Null konvergiert. Wir können dann die Integrationen ins Unendliche ausdehnen und haben doch einen von der scharfen Berandung nicht allzu verschiedenen Fall vor uns; gegenüber der zu Eingang des § 4 genannten Fragestellung treten dann nur die folgenden beiden Änderungen ein:

1. In der Ausgangsstellung liegt der Merkpunkt nicht streng, sondern nur mit überwiegender Wahrscheinlichkeit innerhalb des Intervalls $A_0 B_0$.

2. Es wird nicht gefragt nach der Wahrscheinlichkeit, daß der Merkpunkt nach Durchlaufen eines Weges innerhalb eines begrenzten Gebiets, sondern nach Durchlaufen irgend eines Weges überhaupt innerhalb eines beliebig vorgegebenen endlichen Abschnitts auf der Ordinate u_t eintrifft.

Im Hinblick auf physikalische Anwendungen werden diese beiden Änderungen, die zwar mathematisch nur den Spezialfall einer Ausdehnung der endlichen Berandung ins Unendliche bedeuten, wohl geradezu einen Vorzug darstellen.

Wir wählen deshalb für φ den Ansatz

$$\varphi(u\, t_0) = \frac{h_0}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-h_0^2 (u - a_0)^2} \tag{75}$$

Würden wir daneben für ψ den Ansatz (36) wählen, so würde — wir wollen diese Rechnung hier nicht durchführen — sich ergeben, daß die Verteilung φ unverändert erhalten bleibt, da $\tau = 0$ und $\sigma = 0$ wird. Wir bezeichnen diese Verteilung deshalb als statische Kette; in ihr ist die Verteilung von der Zeit unabhängig.

Dagegen erhalten wir ein interessanteres Resultat für den Ansatz

$$\psi(u'\, u\, \varepsilon) = \frac{s}{\sqrt{\varepsilon}\sqrt{\pi}} e^{-\frac{s^2}{\varepsilon}(u - u')^2} \tag{76}$$

der eine stärkere Streuung liefert, da das Präzisionsmaß hier nur mit $\sqrt{\varepsilon}$ nach ∞ geht. Da wir unendliche Streifenbreite annehmen wollen, wird $W = 1$ für jedes t werden, also $\sigma = 0$; wir benutzen deshalb die Gleichung (73), in deren Exponent τ auftritt. Wir machen für $\varphi(u\, t)$ den Ansatz

$$\varphi(u\, t) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 (u - a_0)^2} \tag{77}$$

und wollen zeigen, daß dieser Ansatz mit

$$h^2 = \frac{h_0^2 s^2}{h_0^2 t + s^2} \tag{78}$$

die Gleichung (73) befriedigt.

Rechnung. (73b) liefert mit (77)

$$\left.\begin{aligned} \tau &= \frac{\sqrt{\pi}}{h}\, e^{h^2 (u-a_0)^2} \lim_{\varepsilon = 0} \left\{ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\frac{s\,h}{\sqrt{\varepsilon\,\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx' \right] \right\} \\ x^2 &= h^2 (x' - a_0)^2 + \frac{s^2}{\varepsilon} (u - x')^2 \end{aligned}\right\} \tag{79}$$

Bezeichnen wir den hinter dem Limes-Zeichen stehenden Ausdruck mit H und führen wir die Differentiation nach ε aus, wobei wir unter dem Integralzeichen differenzieren dürfen, so wird

$$H = -\frac{h\,s}{2\,\varepsilon^{3/2}\,\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx' + \frac{h\,s^3}{\varepsilon^{5/2}\,\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} (u - x')^2\, e^{-x^2}\, dx' \tag{80}$$

Der Exponent x^2 läßt sich umformen in

$$\left.\begin{aligned} x^2 &= l^2 (x' - \alpha)^2 + h_1^2 (u - a_0)^2 \\ l^2 &= h^2 + \frac{s^2}{\varepsilon} \qquad \alpha = \frac{h^2 a_0 + \frac{s^2}{\varepsilon} u}{h^2 + \frac{s^2}{\varepsilon}} \qquad h_1^2 = \frac{h^2 \frac{s^2}{\varepsilon}}{h^2 + \frac{s^2}{\varepsilon}} \end{aligned}\right\} \tag{81}$$

Hiermit wird (80)

$$H = \frac{h\,s}{\pi\,\varepsilon^{3/2}} \cdot e^{-h_1^2 (u-a_0)^2} \left[-\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-l^2 (x' - \alpha)^2}\, dx' + \frac{s^2}{\varepsilon} \int_{-\infty}^{+\infty} (u - x')^2\, e^{-l^2 (x' - \alpha)^2}\, dx' \right] \tag{82}$$

Das erste Integral wird $= -\frac{1}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{l}$. Das zweite Integral läßt sich, indem man den Exponenten $= x$ setzt, umformen in

$$\left.\begin{aligned} &\frac{s^2}{\varepsilon\,l} \int \left(c - \frac{x}{l} \right)^2 e^{-x^2}\, dx \qquad x = l (x' - \alpha) \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\quad c = u - \alpha \end{aligned}\right\} \tag{83}$$

Dieser Ausdruck läßt sich in drei Integrale spalten, deren Integranden nacheinander vom Typus $x^2 \cdot e^{-x^2}$, $x \cdot e^{-x^2}$, e^{-x^2} sind; von diesen läßt sich das mittlere integrieren, das erste partiell integrieren nach dem Schema

$$\int x^2 e^{-x^2} dx = -\frac{1}{2} x e^{-x^2} + \frac{1}{2} \int e^{-x^2}\, dx \tag{84}$$

Geht man endlich zum Limes $\varepsilon = 0$ über, so werden die Konstanten

$$l^2 = \frac{s^2}{\varepsilon} = \infty \qquad \alpha = u \qquad h_1^2 = h^2 \qquad c = \varepsilon \cdot \frac{h^2}{s^2} (u - a_0) = 0 \tag{85}$$

Die integrierten Glieder gehen dann mit ε exponentiell nach 0 und verschwinden deshalb trotz des in (82) vor der Klammer stehenden $\varepsilon^{3/2}$ im Nenner; es bleiben nur noch die Glieder vom Typus des ersten Integrals in (82) übrig; sie liefern mit dem ausgewerteten Integral zusammen den Beitrag

$$\frac{\sqrt{\pi}}{l}\left(-\frac{1}{2}+\frac{s^2}{2\,l^2\,\varepsilon}+\frac{s^2\,c^2}{\varepsilon}\right)=\frac{\sqrt{\pi}\,\varepsilon^{3/2}}{s^3}\left[h^4(u-a_0)^2-\frac{h^2}{2}\right] \tag{86}$$

für dessen rechts hingeschriebene Auswertung die Ausdrücke $\frac{1}{l^3}$ bis zur dritten, $\frac{1}{l^4}$ bis zur vierten Ordnung entwickelt werden müssen. Mit dem voranstehenden Faktor aus (82) erhält man bei Einsetzen in (79)

$$\tau=\frac{h^4}{s^2}(u-a_0)^2-\frac{h^2}{2\,s^2}. \tag{87}$$

Einsetzen von τ in (73a) führt auf

$$\frac{h}{\sqrt{\pi}}\,e^{-h^2(u-a_0)^2}=\frac{h_0}{\sqrt{\pi}}\,e^{\left[-h_0^2+\frac{1}{s^2}\int_0^t h^4\,dt\right](u-a_0)^2-\frac{1}{2\,s^2}\int_0^t h^2\,dt} \tag{88}$$

Wenn dies eine Identität für beliebiges u sein soll, müssen die Faktoren von $(u-a_0)^2$ gleich sein; dies führt auf die Integralgleichung für h

$$-h^2=-h_0^2+\frac{1}{s^2}\int_0^t h^4\,dt \tag{89}$$

Setzen wir $h^2=y$ und differenzieren nach t, so erhalten wir die Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dt}=-\frac{1}{s^2}y^2 \tag{90}$$

welche integriert auf

$$y=\frac{s^2}{t+c}=h^2 \tag{91}$$

führt. Da $h=h_0$ für $t=t_0$ sein soll, wird $c=\frac{s^2}{h_0^2}$ und man erhält (78). Wir müssen nun noch zeigen, daß damit (88) identisch erfüllt ist, daß also

$$\frac{h}{\sqrt{\pi}}=\frac{h_0}{\sqrt{\pi}}\cdot e^{-\frac{1}{2\,s^2}\int_0^t h^2\,dt} \tag{92}$$

wird. Nun wird nach (78)

$$\frac{1}{s^2}\int_0^t h^2\,dt=\left[\log\left(h_0^2\,t+s^2\right)\right]_0^t=\log\frac{h_0^2\,t+s^2}{s^2}.$$

Hiermit wird in der Tat (92) eine Identität.

Hiermit ist gezeigt, daß (77) und (78) die Lösung des Problems darstellt. Die Verteilung φ bleibt also dauernd eine Exponentialfunktion, deren Präzisionsmaß h aber nach (78) ständig kleiner wird, so daß die

Glockenkurve immer flacher wird und im Unendlichen in konstante Verteilung mit der Dichte 0 übergeht.

Denken wir uns die Ausgangsverteilung $\varphi(u\,t_0)$ als eine sehr steile Kurve (d. h. h_0 groß), so bedeutet unsere Rechnung eine Untersuchung der Frage, wie sich die Lage des Merkpunktes zur Zeit t berechnen läßt, wenn der Merkpunkt zur Zeit t_0 mit überwiegender Wahrscheinlichkeit in einem schmalen Intervall Δu liegt; sie gilt also einer Ausgangsstellung, wie sie praktisch als mit Gewißheit bestimmte Lage an einem punktförmigen Ort bezeichnet wird. Wir finden als Antwort, daß die Lage des Merkpunktes sich für kurze Zeiten t noch mit genügender Wahrscheinlichkeit voraussagen läßt, daß aber für längere Zeiten die Vorausberechnung immer unsicherer wird, so daß sich schließlich die Anfangslage des Merkpunktes verwischt. Wir haben deshalb ein Abklingen der Kausalwirkung vor uns derart, daß die Kette sich verläuft; wir sprechen daher von auslaufender Kette.

§ 8. Die stationäre Kette. Als weiteres Beispiel wollen wir einen Fall diskutieren, der dem vorangehenden in bezug auf die Ausgangsverteilung und die Erstreckung über unbegrenztes Gebiet gleicht, aber eine andere Steuerungsfunktion ψ besitzt. Es sei also wieder

$$\varphi(u\,t_0) = \frac{h_0}{\sqrt{\pi}}\, e^{-h_0^2 (u-a_0)^2} \tag{93}$$

Dagegen wollen wir ψ unsymmetrisch annehmen derart, daß das zwischen dem Ausgangspunkt u und einer ausgezeichneten Geraden $u = b = \text{const}$ der u, t-Ebene gelegene Gebiet mit größerer Wahrscheinlichkeit getroffen wird als das jenseitige; diese Unsymmetrie soll zugleich mit dem Abstand von b wachsen. Dies leistet der Ansatz

$$\psi(u'\,u\,\varepsilon) = \frac{s}{\sqrt{\varepsilon}\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{s^2}{\varepsilon}\left[(u-u')+\frac{1}{2}\varepsilon\frac{k^2}{s^2}(u'-b)\right]^2} \tag{94}$$

der eine Exponentialkurve bedeutet, deren Mittelpunkt um den Betrag $\frac{1}{2}\varepsilon\frac{k^2}{s^2}(u'-b)$ gegen den Ausgangspunkt in Richtung nach b verschoben liegt. Die Verschiebung geht mit ε nach 0, so daß im Limes $\varepsilon = 0$ doch wieder jeder Punkt sich selbst bestimmt; aber in der ersten Ordnung tritt bereits eine Abweichung ein. Die Abweichung wächst mit $(u'-b)$, so daß ein „Zusammentreiben" der Punkte gegen b von beiden Seiten her stattfindet. Dies wird um so stärker zur Auswirkung kommen, je mehr Punkte in äußeren Gebieten der u-Achse liegen, je flacher also h ist;

deshalb wird sich nach zunächst abflachendem h schließlich ein Gleichgewichtszustand mit stationärem h ausbilden. In das Verschiebungsglied geht noch eine neue Konstante k ein, welche das stationäre h bestimmt.

Wir setzen als Lösung

$$\varphi(ut) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2(u-a)^2} \tag{95}$$

wo jetzt nicht nur h, sondern auch a eine Funktion von t ist; man erhält hierfür die Ausdrücke

$$h^2 = \frac{k^2 h_0^2}{h_0^2 - (h_0^2 - k^2)\, e^{-\frac{k^2}{s^2} t}} \tag{96a}$$

$$a = b - (b - a_0)\, e^{-\frac{1}{2}\frac{k^2}{s^2} t}, \tag{96b}$$

Rechnung. Zunächst ist klar, daß wegen der Ausdehnung der Integration ins Unendliche $W = 1$ und $\sigma = 0$ wird. (73b) liefert dann

$$\left.\begin{aligned} \tau &= \frac{\sqrt{\pi}}{h} e^{h^2(u-a)^2} \lim_{\varepsilon = 0} \left\{ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\frac{s\,h}{\sqrt{\varepsilon\,\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2}\, du' \right] \right\} \\ z^2 &= h^2 (u' - a)^2 + \frac{s^2}{\varepsilon} \left[(u - u') + \frac{1}{2}\varepsilon \frac{k^2}{s^2} (u' - b) \right]^2 \end{aligned}\right\} \tag{97}$$

Differentiation unter dem Integralzeichen liefert für den hinter dem Limes stehenden Ausdruck, der wieder mit H bezeichnet sei,

$$\left.\begin{aligned} H &= \frac{s\,h}{\sqrt{\varepsilon\,\pi}} \cdot \left[-\frac{1}{2\varepsilon} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2}\, du' + \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-z^2}\, du' \right] \\ y^2 &= \frac{s^2}{\varepsilon^2} (u - u')^2 - \frac{k^4}{4 s^2} (u' - b)^2 \end{aligned}\right\} \tag{98}$$

Für die weitere Rechnung benutzt man die Umformungen

$$\left.\begin{aligned} z^2 &= l^2 (u' - \alpha)^2 + h_1^2 (u - a_1)^2, \\ l^2 &= \frac{s^2}{\varepsilon} + (h^2 - k^2) + \varepsilon \frac{k^4}{4 s^2} \qquad a_1 = a + \frac{1}{2}\varepsilon \frac{k^2}{s^2} (b - a), \\ \alpha &= \frac{1}{l^2} \left[\frac{s^2}{\varepsilon} \cdot u + h^2 a - \frac{k^2}{2} (u + b) + \varepsilon \frac{k^4 b}{4 s^2} \right] \qquad h_1^2 = \frac{h^2 s^2}{\varepsilon\, l^2} \\ y^2 &= \lambda^2 (u' - \beta)^2 + \gamma^2 (u - b)^2, \\ \lambda^2 &= \frac{s^2}{\varepsilon^2} - \frac{k^4}{4 s^2} \qquad \beta = \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{s^2 u}{\varepsilon^2} - \frac{k^4 b}{4 s^2} \right) \qquad \gamma^2 = -\frac{k^4}{4 s^2 - \varepsilon^2 \frac{k^4}{s^2}} \end{aligned}\right\} \tag{99}$$

Man kann dann aus den Integralen einen von u' freien exponentiellen Faktor herausnehmen. Die Integrale selbst werden ähnlich wie im vorangehenden Paragraphen behandelt, zum Teil unter Benutzung von (84); da die integrierten Glieder für $\lim \varepsilon = 0$ exponentiell verschwinden, bleiben nur noch Integrale vom Typus

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-l^2 (u' - \alpha)^2}\, du' = \frac{\sqrt{\pi}}{l} \tag{100}$$

Man erhält dann

$$\left.\begin{aligned} H &= e^{-h_1^2 (u-a_1)^2} \cdot \frac{s h}{\sqrt{\varepsilon}\sqrt{\pi}\, l} \cdot L \\ L &= -\frac{1}{2\varepsilon} + \gamma^2 (u-b)^2 + \frac{1}{2}\frac{\lambda^2}{l^2} + \lambda^2 (a-\beta)^2 \end{aligned}\right\} \tag{101}$$

Für Limes $\varepsilon = 0$ wird, wenn wir zunächst nur die Glieder außerhalb von L betrachten und L_0 für den noch zu bestimmenden Grenzwert von L schreiben:

$$l = \frac{s}{\sqrt{\varepsilon}} = \infty \qquad h_1 = h \qquad a_1 = a \tag{102}$$

so daß wir erhalten

$$\tau = L_0 \tag{103}$$

Bei der Berechnung von L_0 ist $1/l^2$ bis zur dritten Ordnung und $1/\lambda^2$ bis zur vierten Ordnung auszuwerten. Die nach Unendlich strebenden Glieder heben sich dann sämtlich fort, und man erhält nach einiger Rechnung

$$\left.\begin{aligned} \tau &= A u^2 + B u + C \\ A &= \frac{h^2}{s^2}(h^2 - k^2) \qquad B = \frac{h^2}{s^2}(k^2 a + k^2 b - 2 a h^2) \\ C &= \frac{1}{2 s^2}\left[2 h^2 (a^2 h^2 - k^2 a b) - (h^2 - k^2)\right] \end{aligned}\right\} \tag{104}$$

Setzen wir jetzt in (73a) ein, so erhalten wir für die Exponenten die Integralgleichung

$$-h^2 (u-a)^2 + \log h = -h_0^2 (u-a_0)^2 + \log h_0 + \int_0^t (A u^2 + B u + C)\, dt \tag{105}$$

aus welcher sich durch Differentiation die Differentialgleichung ergibt:

$$-u^2 \cdot \frac{d(h^2)}{dt} + u\left[2a\frac{d(h^2)}{dt} + 2h^2\frac{da}{dt}\right] + \left[\left(\frac{1}{2h^2} - a^2\right)\frac{d(h^2)}{dt} - 2ah^2\frac{da}{dt}\right] = A u^2 + B u + C \tag{106}$$

Dies soll eine Identität in u sein, weil h und a nur von t, nicht von u abhängen sollen; man erhält deshalb hieraus drei Gleichungen, von denen zwei zur Bestimmung von h und a genügen. Das Glied mit u^2 liefert

$$\frac{d(h^2)}{dt} = -\frac{h^2}{s^2}(h^2 - k^2) \tag{107}$$

Schreiben wir y für h^2, so wird dies

$$\frac{1}{s^2}\, dt = -\frac{dy}{y(y-k^2)} = \frac{dy}{k^2 y} - \frac{dy}{k^2 (y-k^2)} \tag{108}$$

integriert:

$$t + c = \frac{s^2}{k^2}\log y - \frac{s^2}{k^2}\log (y - k^2)$$

Lösen wir dies nach y auf, so erhalten wir, wenn wir wieder h^2 für y schreiben:

$$h^2 = \frac{k^2 e^{\frac{k^2}{s^2}(t+c)}}{e^{\frac{k^2}{s^2}(t+c)} - 1} \tag{109}$$

Die Konstante c bestimmt sich aus der Forderung, daß $h^2 = h_0^2$ für $t = 0$ sein soll, zu

$$c = \frac{s^2}{k^2}\log\frac{h_0^2}{h_0^2 - k^2}$$

Hiermit ergibt sich (96a). — Zur Bestimmung von a benutzen wir die linearen Glieder in (106); nach Einführung von (107) erhält man dann für a die Differentialgleichung

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{2}\frac{k^2}{s^2}(b-a) \tag{110}$$

welche durch Integration die Beziehung ergibt

$$a = b - e^{-\frac{1}{2}\frac{k^2}{s^2}t + d} \tag{111}$$

Die Integrationskonstante d bestimmt sich aus der Forderung, daß $a = a_0$ für $t = 0$ ist, zu

$$d = \log(b - a_0)$$

Hiermit ergibt sich (96b). — Man überzeugt sich durch Ausrechnen, daß mit (107) und (110) die absoluten Glieder in (106) eine Identität liefern.

Man erkennt aus (96), daß für $t = \infty$ $h^2 = k^2$ und $a = b$ wird; die Funktion

$$\varphi_\infty = \frac{k}{\sqrt{\pi}} e^{-k^2(u-b)^2} \tag{112}$$

stellt deshalb die stationäre Verteilung dar. Sie wird praktisch schon bei endlichem t erreicht sein, und zwar um so eher, je kleiner s ist; s mißt also auch hier wieder die Wahrscheinlichkeitsnachwirkung oder Steuerung. Die Existenz der stationären Verteilung bewirkt, daß man bei einer derartigen Kette von Absolutwahrscheinlichkeit sprechen kann; die Wahrscheinlichkeit, den Merkpunkt in einem bestimmten Intervall zu treffen, hat hier unabhängig von der Anfangslage einen bestimmten Wert. Aus diesem Grunde ist die stationäre Kette — im Gegensatz zu der auslaufenden Kette — geeignet, die Wahrscheinlichkeit ihrer Merkmalsgebiete durch eine Häufigkeit zu realisieren; sie ist deshalb ein Kollektiv, und zwar ein stetiges Kollektiv.

§ 9. Folgerungen für den Kausalbegriff. Die wahrscheinlichkeitstheoretische Auffassung des Kausalzusammenhangs bedeutet selbstverständlich nicht den Verzicht auf Gesetzlichkeit überhaupt; das erhellt schon daraus, daß auch bei den hier gegebenen Rechnungen der „Anfangszustand" φ und das „Ausbreitungsgesetz" ψ die folgende Entwicklung bestimmen. Es liegt nur ein anderer Typus von Gesetzlichkeit vor, und im folgenden sollen die wesentlichsten Unterschiede kurz zusammengestellt werden.

Ein rein kausaler Vorgang wäre durch eine Beziehung zwischen u und t gegeben. Um bei unserem einparametrigen Raume bleiben zu können, wollen wir annehmen, daß in dieser Beziehung die Ableitungen $\frac{du}{dt}$, $\frac{d^2u}{dt^2}$ nicht vorkommen; dann ist das Kausalgesetz repräsentiert durch eine Schar von Linien in der u, t-Ebene, welche den Verlauf des Merk-

punktes bei gegebenem Anfangswert festlegen. [Bei Hinzunehmen der Ableitungen läßt sich dasselbe für einen höher dimensionalen (p, q)-Raum ausführen.] In der wahrscheinlichkeitstheoretischen Auffassung tritt an Stelle einer Differentialgleichung die Ausbreitungsfunktion ψ, und das Naturgesetz (wieder in der integrierten Form) besteht darin, daß φ als Funktion von u und t gegeben wird; aber diese Lösung charakterisiert nicht mehr eine einparametrige Linienschar, da sie für eine Anfangslage nicht nur eine Bahn, sondern eine Mannigfaltigkeit möglicher Bahnen offen läßt. Der Unterschied zwischen beiden Auffassungen drückt sich deshalb in dem Zuordnungsverhältnis aus, welches zwischen zwei aufeinanderfolgenden Querschnitten $t = \text{const}$ besteht:

Für die rein kausale Auffassung ist jedem Punkte u_i des einen Querschnitts ein Punkt u_{i+1} des folgenden Querschnitts zugeordnet; diese Zuordnung bestimmt den Schritt von u_i nach u_{i+1}. Für die wahrscheinlichkeitstheoretische Auffassung ist jedem Punkte u_i des einen Querschnitts die Gesamtheit aller Punkte des anderen Querschnitts zugeordnet; und jeder Kombination zweier Punkte u_i und u_{i+1} ist eine Zahl zugeordnet, die Wahrscheinlichkeit des Schrittes von u_i nach u_{i+1}. Hierin liegt der Unterschied beider Arten von Gesetzmäßigkeit; die eine liefert eine eindeutige Zuordnung zweier Punktmengen, die andere eine Zuordnung von Punktpaaren zu Zahlen.

Dabei muß es sehr überraschend erscheinen, daß der Gedanke der Wahrscheinlichkeitsgesetzlichkeit an sich bereits zu einer Integralgleichung führt, der Gleichung (68) bzw. (73), ohne daß irgendwelche inhaltliche Voraussetzungen über den Vorgang gemacht werden; denn für die Aufstellung von (68) bzw. (73) haben wir allein das Additionstheorem und das Multiplikationstheorem der Wahrscheinlichkeiten vorausgesetzt, also lediglich formale Gesetzlichkeiten. In der Kausalgesetzlichkeit fehlt hierfür jede Analogie; es gibt keine allgemeinste Integral- oder Differentialgleichung, der jedes spezielle Kausalgesetz genügen müßte.

Es sei noch bemerkt, daß unser allgemeiner Ansatz auch den Fall der Relativitätstheorie einschließt, für die es eine endliche obere Grenze der Ausbreitungsgeschwindigkeit gibt. Nur unsere speziellen Ansätze in den Beispielen, also (36) und (76), widersprechen diesem Grundsatz; aber es wäre leicht, in ihnen eine entsprechende Relativitätskorrektion anzubringen. Man müßte dann ψ-Funktionen nehmen, die nicht bis ins Unendliche reichen, sondern nur ein endliches (mit s wachsendes) Stück des u-Querschnitts überdecken und außerhalb verschwinden. Dies bedeutet gegenüber unseren ψ-Ansätzen quantitativ nur eine geringe Änderung, und auch der wesentliche Grundzug, daß einem Punkte u_i eine unendliche Punktmenge u_{i+1} zugeordnet ist, bleibt erhalten. Wir haben deshalb diese Korrektur in unseren Beispielen nicht berücksichtigt.

Daß die zweite Auffassung im Infinitesimalen in die erste übergeht, liegt in der Eigenschaft (34) begründet, welche bewirkt, daß bei Annäherung der Querschnitte die überwiegende Wahrscheinlichkeit sich auf eine Punktumgebung reduziert, so daß im Limes $dt = 0$ jeder Punkt nur sich selbst zugeordnet wird. Will man für endliche Zeitabstände einen Übergang von der zweiten zur ersten Auffassung, so kann man in den Ansätzen (36), (76), (94) für ψ die Konstante s im Präzisionsmaß unendlich werden lassen. Man erkennt dies etwa aus (78); für $s = \infty$ wird hier $h = h_0$ und von t unabhängig, der Merkpunkt bleibt also mit derselben überwiegenden Wahrscheinlichkeit in dem Ausgangsgebiet, mit der er dort zu Anfang lokalisiert wurde. Daß hier gerade eine statische Lage des Merkpunktes ausgezeichnet wird, ist dabei nebensächlich und hat nur in der einfachen Wahl von ψ seinen Grund, der zufolge die wahrscheinlichste Bahn des Merkpunktes eine Gerade $u = \text{const}$ ist; man könnte den ψ-Ansatz auch derart geben, daß eine gewisse gekrümmte Bahn $u(t)$ als wahrscheinlichste ausgezeichnet wird. Geht man dann noch zu $h = \infty$ über, so reduziert sich der Lauf des Merkpunktes auf eine scharfe Linie $u(t)$, die mit Gewißheit durchlaufen wird. Es sind deshalb zwei Grenzübergänge notwendig, um von der wahrscheinlichkeitstheoretischen Auffassung zur kausalen zu gelangen: erstens der Übergang zu völlig strenger Bestimmbarkeit des Anfangszustandes, also einer entarteten φ-Funktion, und zweitens der Übergang zu eindeutiger Steuerungsbeziehung, also einer entarteten ψ-Funktion.

Wir kommen damit zu dem Resultat, daß in der bisherigen Erörterung des Kausalproblems eine wesentliche Tatsache übersehen wurde. Die bisherige Diskussion kennt nur den ersten Grenzübergang; der zweite aber wurde nicht beachtet. An Stelle dessen wurde von vornherein eine Zuordnung zwischen den Punkten aufeinanderfolgender Querschnitte angenommen, die wir erst als Grenzfall einer entarteten ψ-Funktion ansehen können. Nun ist aber, solange der erste Grenzübergang nicht vollzogen ist und der Anfangszustand infolgedessen nur unscharf vorgegeben ist, der Unterschied zwischen kausaler und wahrscheinlichkeitstheoretischer Auffassung nicht zu erkennen, denn die Vorausberechnung von Ereignissen ist ja dann auf jeden Fall nur mit Wahrscheinlichkeit möglich; der vorliegende Tatbestand des Naturerkennens wird also ebenso durch unseren wahrscheinlichkeitstheoretischen Ansatz mit den zwei Funktionen φ und ψ erfaßt, wie durch einen kausalen Ansatz, der nur φ kennt. In der Annahme der kausalen Auffassung, daß ein Grenzübergang zu strengem Determinismus möglich ist, liegt deshalb die stillschweigend gemachte

Voraussetzung enthalten, daß neben dem ersten Grenzübergang zu entartetem φ auch der zweite Grenzübergang zu entartetem ψ möglich ist.

Dieser zweite Grenzübergang ist jedoch nur für eine verhältnismäßig spezielle Form der ψ-Funktion vollziehbar. Wenn wir auch die Voraussetzung gemacht haben, daß die ψ-Funktion im Sinne von (34) für infinitesimale Zeitabstände in Gewißheit übergeht, so folgt daraus doch nicht, daß sie zugleich die Eigenschaft haben muß, für endliche Zeitabstände in stetiger Abänderung eines der physikalischen Beeinflussung zugänglichen Parameters (des Parameters s in unseren Beispielen) der Gewißheit stetig näher zu kommen. Man kann es deshalb nicht als notwendig postulieren, daß der durch den approximativen Charakter des Naturerkennens bedingte Wahrscheinlichkeitszusammenhang sich durch Verschärfung der Genauigkeit in einen streng determinierten Zusammenhang überführen läßt; vielmehr besteht die Möglichkeit, daß dieser Limes des strengen Zusammenhangs nur im Infinitesimalen zu erreichen ist, während für endliche Zeitabstände auch bei höchster erreichbarer Genauigkeit nur Wahrscheinlichkeitsgesetze gelten. Eine solche Welt besitzt Kausalzusammenhang nur im Kleinen, im Großen dagegen besitzt sie Wahrscheinlichkeitszusammenhang.

Über das Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz.

Von **K. C. Kar** und **R. C. Mazumdar** in Kalkutta.

(Eingegangen am 24. Dezember 1928.)

In einigen früheren Arbeiten* von einem der Verfasser wird die Bewegung eines dynamischen Systems unter wiederholten Impulsen untersucht. In dieser Arbeit benutzen wir dieselbe Methode, das Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz auf sehr viel kürzerem Wege abzuleiten. Die wohlbekannte Differentialgleichung eines schwingenden Elektrons ist

$$\ddot{x} + 4\pi^2\nu^2 x = \frac{e}{m} X, \tag{1}$$

wo x die elektrische Feldstärke, ν die Schwingungszahl, e die elektrische Ladung und m die Masse des Elektrons ist. Planck** nimmt aber an, daß das elektrische Feld auf das Elektron kontinuierlich und sinusförmig wirkt. Nun, wirkt eine elektrische Kraft $\frac{e}{m} X_{t'}$ auf das System (1) zur Zeit $t = t'$, so haben wir nach der Karschen Theorie*** der wiederholten Wirkung für die Verschiebung des Elektrons zur Zeit t

$$x_t = \frac{1}{2\pi\nu} \cdot \frac{e}{m} \cdot X_t; \sin 2\pi\nu(t - t')\, dt'. \tag{2}$$

Durch Differentiation erhält man für die Geschwindigkeit des Elektrons

$$\dot{x}_t = \frac{e}{m} \cdot X_{t'} \cdot \cos 2\pi\nu(t - t')\, dt'. \tag{3}$$

Nimmt man an, daß die elektrische Kraft $X_t = X_0 \sin 2\pi\nu t$ ist und während einzelner Perioden wirkt, so hat man zur Zeit t

$$\dot{x}_t = \frac{e}{m} X_0 \cdot \int_0^{1/\nu} \cos 2\pi\nu(t - t') \sin 2\pi\nu t'\, dt', \tag{4}$$

$$t > \frac{1}{\nu}.$$

---

* K. C. Kar, Phys. ZS. **24**, 63, 1923; Phys. Rev. **21**, 695, 1923; K. C. Kar und M. Ghosh, Phys. ZS. **29**, 143, 1928; M. Ghosh, Phys. ZS. (unter der Presse).

** M. Planck, Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 145.

*** K. C. Kar, l. c.

Oder nach Integration:

$$\dot{x}_l = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot X_0 \cdot \tau \cdot \sin 2\pi \nu t, \tag{5}$$

$$t > \frac{1}{\nu},$$

wo $\tau = \frac{1}{\nu}$ ist. Daher ist der Maximalwert der Geschwindigkeit

$$\dot{x}_{max} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot X_0 \tau. \tag{6}$$

Dann ist die Energie des Oszillators

$$E_e = \frac{1}{2} m \dot{x}_{max}^2 = \frac{1}{8} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot X_0^2 \cdot \tau^2. \tag{7}$$

Wirkt aber die elektrische Kraft während n Perioden, so haben wir für den Mittelwert der eingestrahlten Energie

$$\overline{E_e} = \frac{1}{8} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \overline{X_0^2} \cdot n \tau^2. \tag{8}$$

Mit Hilfe der wohlbekannten Gleichung

$$\tfrac{1}{3} \overline{X_0^2} \cdot \tau = I_\nu, \tag{9}$$

und wenn man $n\tau = t$ einsetzt, erhält man nach Gleichung (8)

$$\overline{E_e} = \frac{1}{4} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot I_\nu \cdot t. \tag{10}$$

Nunmehr haben wir nach H. Hertz für die ausgestrahlte Energie des Oszillators pro Sekunde in unserer Bezeichnungsweise

$$E_a' = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \frac{e^2 \nu^2 \epsilon}{m c^3}, \tag{11}$$

wo ϵ die Energie des Oszillators, c die Lichtgeschwindigkeit, e die elektrische Ladung, ν die Frequenz und m die Masse des Elektrons bedeutet. Dann wird der Mittelwert der in der Zeit t ausgestrahlten Energie

$$\overline{E_a} = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \frac{e^2 \nu^2 \cdot \overline{\epsilon^2}}{m c^3} \cdot t. \tag{12}$$

Es sei nun die eingestrahlte und die ausgestrahlte Energie im Gleichgewicht, so haben wir nach Gleichung (10) und (12)

$$I_\nu = \frac{32\pi^2}{3} \cdot \frac{\nu^2}{c^3} \cdot \overline{\epsilon}. \tag{13}$$

Wir haben also*

$$K_\nu = \frac{3c}{32\pi^3} \cdot I_\nu. \tag{14}$$

* H. Hertz, Wied. Ann. 36, 12, 1889.

Kombiniert man Gleichung (13) und (14), so hat man

$$K_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} \cdot \bar{\epsilon}. \tag{15}$$

Nach der kinetischen Theorie hat man $\bar{\epsilon} = KT$, folglich ist

$$K_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} \cdot KT, \tag{16}$$

d. h. die Rayleigh-Jeanssche Strahlungsformel.

Rotator. Die Differentialgleichung für den Rotator ist offenbar

$$J\ddot{\Phi} + \lambda\Phi = E.X_\varphi, \tag{17}$$

wo $\lambda = 0$, J das Trägheitsmoment des Rotators, E das elektrische Moment senkrecht zur festen Drehungsachse und X_φ die entsprechende Komponente der elektrischen Feldstärke der auffallenden Strahlung am Orte des beweglichen Rotators bedeutet. Wenn aber die elektrische Kraft von der konstanten Größe $\frac{E}{J} \cdot X_\varphi$ für die Periode (τ) des Rotators kontinuierlich auf den Rotator wirkt, so haben wir wie in (3) zur Zeit t

$$\dot{\Phi}_t = \frac{E}{J} \cdot X_\varphi \cdot \tau \cdot \cos\frac{\lambda}{J} t, \tag{18}$$

$$t > \tau,$$

wo $\dot{\Phi}_t$ die Winkelgeschwindigkeit des Rotators ist. Erinnert man sich, daß $\lambda = 0$ ist, so wird nach (18)

$$\dot{\Phi}_t = \frac{E}{J} \cdot X_\varphi \cdot \tau, \tag{19}$$

$$t > \tau.$$

Dann wird die Energie des Rotators zur Zeit t

$$E_e' = \frac{1}{2} J \cdot \dot{\Phi}_t^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{E^2}{J} \cdot X_\varphi^2 \cdot \tau^2. \tag{20}$$

Wirkt aber die elektrische Kraft für die Zeit $n\tau$, so haben wir für die eingestrahlte Energie des Rotators in der Zeit

$$E_e = \frac{1}{2} \cdot \frac{E^2}{J} \cdot X_\Phi^2 \cdot \tau^2 \cdot n, \tag{21}$$

$$t > n\tau.$$

Setzen wir $n\tau = t$ ein, so erhalten wir durch Mittelwertbildung

$$\overline{E_e} = \frac{1}{2} \cdot \frac{E^2}{J} \cdot \overline{X_\Phi^2} \cdot \tau \cdot t. \tag{22}$$

Wir haben also für einen Rotator

$$\overline{X_\Phi^2} \cdot \tau = I_\nu. \tag{23}$$

Durch Kombinierung von (22) und (23) finden wir

$$\overline{E_e} = \frac{1}{2} \cdot \frac{E^2}{J} \cdot I_\nu \cdot t. \tag{24}$$

Nun nimmt Planck an, daß für einen Rotator

$$\frac{E^2}{J} = \frac{e^2}{m} \tag{25}$$

ist, wo e die elektrische Ladung und m die Masse bedeutet. Daher wird Gleichung (24)

$$\overline{E_e} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot I_\nu \cdot t. \tag{26}$$

Nun ist für einen Rotator die ausgestrahlte Energie in gegebener Zeit das Doppelte des Energiewertes eines einzigen Oszillators. Somit haben wir für die mittlere Ausstrahlungsenergie des Rotators in der Zeit t nach (12)

$$\overline{E_a} = \frac{16\pi^2}{3} \cdot \frac{e^2 \nu^2 \overline{\epsilon^2}}{mc^3} \cdot t. \tag{27}$$

Da im Gleichgewichtszustande $\overline{E_e} = \overline{E_a}$ ist, so erhalten wir mit Rücksicht auf (26), (27) und (14) die Rayleigh-Jeanssche Strahlungsformel (15) oder (16) für den Rotator.

Kalkutta, Physikalisches Laboratorium, Presidency College.

Ein neuer Versuch über die Mitführung des Äthers.

(Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von A. Dworsky.)

Von **A. Piccard** und **E. Stahel** in Brüssel.

(Eingegangen am 1. Januar 1929.)

Der interessante Vorschlag von Dworsky* erfordert drei Bemerkungen:

Erstens ist der Millersche Versuch durch alle späteren Kontrollmessungen widerlegt worden**.

Zweitens ist der vorgeschlagene Versuch durch viele geodätische Messungen in der Ebene und im Gebirge bereits ausgeführt worden, und zwar mit negativem Resultat. In der Tat würde ein Fehler von ± 10 cm auf 1 km bei sorgfältigen Messungen in die Augen springen.

Drittens zeigt jede Theorie, daß der vorgeschlagene Versuch negativ ausfallen muß, da man ja kein Mittel hat, einen Strahl in absolut bekannter Richtung auszusenden. Verwendet man, was prinzipiell das Einfachste ist, eine punktförmige Lichtquelle und eine Blende, um den Strahl zu erzeugen, so wird er auch durch den stärksten homogenen Ätherwind scheinbar nicht abgelenkt. Quelle, Blende und Lichtfleck bleiben immer auf derselben Geraden. Allerhöchstens werden die Lichtstrahlen sich nicht in der „Emissionsrichtung" fortpflanzen, was aber prinzipiell jeder Beobachtung entgeht. Übrigens ist bekannt, daß alle Effekte „erster Ordnung" nach allen Theorien unbeobachtbar sind. Der vorgeschlagene Versuch betrifft aber einen Effekt „erster Ordnung".

---

* A. Dworsky, ZS. f. Phys. **52**, 141, 1928.

** R. J. Kennedy, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 621, 1926; E. Ellingworth, Phys. Rev. **30**, 692, 1927; A. Piccard und E. Stahel, C. R. **183**, 420, 1926; **184**, 451, 1927; **185**, 1198, 1927; Journ. de phys. **9**, 49, 1928; Naturwissensch. **14**, 111, 1926; **15**, 140, 1927; **16**, 25, 1928.

Über die Ausbeute bei Atomzertrümmerungsversuchen.

Von **W. Bothe** und **H. Fränz** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 29. Dezember 1928.)

Die Differenzen zwischen den in Wien gefundenen Ausbeuten an Atomtrümmern und den unseren werden nach dem gegenwärtigen Stande dargelegt.

Kirsch und Pettersson* haben unsere Arbeiten über Atomzertrümmerung** einer ausgedehnten Kritik unterzogen. Wir glauben unsererseits zur Klärung der Sachlage fürs erste am besten dadurch beitragen zu können, daß wir aus den vielseitigen Ausführungen von Kirsch und Pettersson diejenigen Punkte herausheben, die nach unserer Auffassung am wichtigsten sind für die Beurteilung der Diskrepanz zwischen den Wiener Ergebnissen und den unseren.

1. Wir haben für den Vergleich mit unseren Zählerversuchen die Untersuchungen von Holoubek in Wien herangezogen, welche unter praktisch identischen Bedingungen nach der Wilsonmethode ausgeführt worden sind. Die ursprünglichen Ausbeuteergebnisse dieser Wiener Versuche werden nunmehr von Kirsch und Pettersson auf Grund einer „näheren Überprüfung“ um einen Faktor 2 herabgesetzt.

Im Falle des Aluminiums haben wir mangels direkterer Angaben aus Versuchen von E. A. W. Schmidt (Wien) einen Ausbeutewert für „Absorption Null“ entnommen und diesen an Hand einer von demselben Autor graphisch und tabellarisch mitgeteilten Absorptionskurve auf unsere Versuchsbedingungen reduziert; wir kamen so auf eine Ausbeute von „mindestens $50/10^6$“. Dieses Verfahren erklären Kirsch und Pettersson für unzulässig wegen des „mehr beschreibenden“ Charakters dieser Absorptionskurve; sie geben nun einen 5- bis 6 mal kleineren Ausbeutewert an, nämlich 8 bis $10/10^6$***.

---

* G. Kirsch und H. Pettersson, ZS. f. Phys. **51**, 669, 1928; Wien. Ber. **137** [2a], 263, 1928; s. a. schon G. Stetter, Phys. ZS. **28**, 712, 1927.

** W. Bothe und H. Fränz, ZS. f. Phys. **43**, 456, 1927; **49**, 1, 1928.

*** Diese Diskrepanz zwischen den alten und neuen Wiener Ausbeuteangaben ist um so ernster, als sich auch unabhängig von jeder Reduktion direkt aus den von Schmidt mitgeteilten Szintillationszahlen eine Ausbeute von mindestens $50/10^6$ ergibt, wenn man voraussetzt, daß die mitgeteilten Apparatdimensionen stimmen und die den Apparat darstellende Figur einigermaßen maßstabgerecht gezeichnet ist (E. A. W. Schmidt, Wien. Ber. **134** [2a], 385, 1925; ZS. f. Phys. **42**, 730, 1927).

In allen von uns zum Vergleich herangezogenen Fällen nähern sich also die neuen Wiener Ausbeuteangaben gegenüber den alten nicht unbeträchtlich den unseren an. Immerhin bleibt beim Kohlenstoff, Aluminium und Eisen noch eine Diskrepanz um einen Faktor von mindestens 5.

Im Falle des Berylliums haben wir darauf hingewiesen, daß unsere Versuchssubstanz höheratomige Verunreinigungen enthielt, welche reflektierte α-Teilchen geben mußten, deren Reichweite und Zahl diejenigen der an Beryllium reflektierten Teilchen weit übersteigen konnte*. Wir haben daher starke Bedenken gehabt, die wenigen hier von uns gefundenen Teilchen als Atomtrümmer zu deuten. Kirsch und Pettersson teilen diese Bedenken nicht; sie sehen in unseren Berylliumversuchen Bestätigungen ihrer eigenen Ausbeuteergebnisse. Bemerkenswert ist noch die Angabe von Kirsch und Pettersson, daß sie ihr Beryllium aus derselben Quelle bezogen haben wie wir.

2. Wir haben festgestellt, daß unsere Versuchsanordnung mit gewissen Modifikationen auch zur Untersuchung der durch α-Strahlen erregten Röntgenstrahlung geeignet ist. Die hierauf bezüglichen Versuche — es sind die mit argongefülltem Zähler — stehen nur in äußerlichem Zusammenhang mit denjenigen, welche die Atomzertrümmerung betreffen. Unsere Versuche waren so angelegt, daß diese Messungen mit dem Argonzähler bei der Bestimmung der Ausbeuten an Atomtrümmern völlig außer Betracht bleiben konnten. Sie mußten außer Betracht gelassen werden, weil aus der Absorptionskurve der hier beobachteten, verhältnismäßig intensiven Sekundärstrahlung und deren Abhängigkeit vom absorbierenden Mittel in der Tat mit voller Eindeutigkeit geschlossen werden mußte, daß es sich um die charakteristischen Röntgenstrahlen der Versuchssubstanz handelte, welche die Atomtrümmer in der Regel vollkommen überdeckten**.

Kirsch und Pettersson erblicken in diesen Versuchen mit dem Argonzähler qualitative Bestätigungen ihrer eigenen Zertrümmerungsergebnisse.

3. Die Empfindlichkeit des Spitzenzählers für H-Strahlen war vor unserer zweiten Arbeit nicht direkt bestimmt worden, ebensowenig wie bisher der Szintillationsschirm für H-Strahlen direkt geeicht worden ist.

---

* Die Verunreinigung bestand nicht aus Aluminium, wie Kirsch und Pettersson willkürlich annehmen, sondern eben aus höheren Elementen; röntgenspektroskopisch nachgewiesen sind Ca, Sr, Ba.

** Vgl. die inzwischen erschienene ausführliche Untersuchung über diesen Gegenstand (ZS. f. Phys. 52, 466, 1928).

Jedoch sprach schon die Gesamtheit der vorliegenden Erfahrungen über α- und β-Strahlen dafür, daß der Zähler unter geeigneten Bedingungen auf H-Strahlen praktisch quantitativ ansprechen muß. Es ist nämlich bekannt, daß man mit dem Spitzenzähler nicht nur α-Strahlen vollzählig registrieren kann, sondern auch β-Strahlen, deren Ionisierungsvermögen mehr als 100 mal kleiner ist als das der α-Strahlen *. Das Ionisierungsvermögen der H-Strahlen aber ist nur um einen Faktor 2,5 bis 4 kleiner als das der α-Strahlen **. Der Vollständigkeit halber haben wir uns aber auch überzeugt, daß der spezielle von uns benutzte Zähler über seine ganze Öffnung α-Strahlen praktisch quantitativ zählte, selbst wenn diese unter 45^0 gegen die Zählerachse einfielen ***. Schließlich haben wir, um alle Möglichkeiten zu erschöpfen, noch einige direkte Eichungen mit inhomogenen H-Strahlen ausgeführt (homogene H-Strahlen von der erforderlichen Intensität lassen sich mit den zugänglichen Präparatstärken nicht herstellen). Durch Variation der Zusammensetzung des H-Strahlenbündels sowie durch Kontrollrechnungen haben wir uns überzeugt, daß der so gewonnene Empfindlichkeitsfaktor von 0,66 nicht irgendwie wesentlich durch die Inhomogenität der Strahlen gefälscht sein konnte, es sei denn, daß man ganz indiskutable Annahmen über den Verlauf der Braggschen Kurve für H-Strahlen machte.

Kirsch und Pettersson stellen die allgemeine Behauptung auf, daß unser Eichwert wegen der Inhomogenität der H-Strahlen wesentlich zu groß ist und meinen hiermit die nach Ziffer 1 auch jetzt noch bestehenden großen Differenzen erklärt zu haben. Zahlenmäßige Belege hierfür vermißt man ****.

4. Die von uns vorgeschlagene experimentelle Klärung der Frage der β- und γ-Szintillationen ist von den Wiener Forschern in Angriff genommen worden.

Die weiteren von Kirsch und Pettersson behandelten experimentellen Punkte sind von geringerer Bedeutung für die Beurteilung der in Frage stehenden Diskrepanzen und sind außerdem in unseren zwei

---

* Siehe z. B. N. Riehl, ZS. f. Phys. **46**, 478, 1928.

** H. Greinacher, ZS. f. Phys. **44**, 319, 1927; E. Ramelet, Ann. d. Phys. **86**, 871, 1928.

*** Dieser Nebenversuch ist in unserer zweiten Arbeit nicht aufgeführt.

**** Es würde sich um den Nachweis handeln, daß der Ausdruck $\overline{p_R}/\overline{p}^2$ mindestens den Wert 5 annimmt, wenn $p\,(R)$ die wahre Empfindlichkeit für die Reichweite R ist und der Querstrich die gewichtete Mittlung über alle im Bündel vertretenen Reichweiten bedeutet.

Arbeiten in allem Wesentlichen ausreichend diskutiert. Mit theoretischen Vorausberechnungen und Analogieschlüssen aber sollte man unseres Erachtens bei dem gegenwärtigen Stande der Kernphysik recht vorsichtig sein.

Nach allem Obigen können wir in den Ausführungen von Kirsch und Pettersson keine Möglichkeit ersehen, unsere Versuchsergebnisse mit den in Wien erhaltenen in Übereinstimmung zu bringen. Die Differenzen bleiben im wesentlichen bestehen, wenn sie auch durch die neuen Wiener Angaben etwas gemildert werden.

Über neue Versuchsergebnisse hoffen wir bald berichten zu können.

Charlottenburg, Dezember 1928.

Zum Raman-Effekt des Quarzes.

Von **M. Czerny** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

Der Raman-Effekt am kristallinen Quarz ist in letzter Zeit von verschiedenen Forschern untersucht worden. Es ergab sich das für die Ultrarotforschung überraschende Ergebnis, daß Quarz bei Wellenlängen länger als 30 μ noch ausgeprägte Stellen selektiver Absorption besitzen soll. Diese Prognose wird durch die vorliegenden Messungen im Ultrarot zum Teil bestätigt. Bei 38 und 78 μ werden die erwarteten Durchlässigkeitsminima gefunden, dagegen das bei 48 μ erwartete nicht. Es wird auf die starken Unstimmigkeiten zwischen den relativen Intensitäten der Raman-Linien und der zugehörigen ultraroten Absorptionsstellen hingewiesen.

Vor kurzem sind fast gleichzeitig fünf Untersuchungen über den Raman-Effekt des kristallinen Quarzes veröffentlicht worden, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind *:

L. und M. . . μ	9	13,5	—	21,5	—	—	—	48	81	—	—
P. und R. . . μ	8,6	12,5	14,2	21,5	24,7	28,5	38,2	48	80	—	—
W. . . . . μ	—	—	—	21,6	—	—	—	49	80	—	—
R. und K. . . μ	8,5	—	—	21,6	—	—	37,4	48,5	78	94	118

Die Werte unterhalb von 30 μ lassen sich ganz befriedigend bekannten ultraroten Absorptionsstellen zuordnen, dagegen sind die Werte über 30 μ überraschend, da nach den bisherigen Messungen im Ultrarot für Wellen länger als 30 μ die Absorption des Quarzes im wesentlichen gleichmäßig gegen Null absinken soll. Ich habe deshalb mit einem Gitterspektrometer die Durchlässigkeit des Quarzes im langwelligen Ultrarot untersucht und bei etwa 38 und 78 μ Absorptionsstellen gefunden. Dagegen trat bei 48 μ keine merkliche Anomalie auf. Da diese Messungen einerseits von Bedeutung sind, weil sie die erste Bestätigung einer Prognose aus dem Raman-Effekt darstellen, andererseits aber eine möglichst genaue Kenntnis gerade des kristallinen Quarzes für die Ultrarotforschung von größter Wichtigkeit ist, so glaube ich, über die Versuche einiges Nähere mitteilen zu dürfen.

Eine Zusammenstellung über das Reflexionsvermögen des Quarzes in dem gesamten in Betracht kommenden Gebiet findet man bei Rubens

* Gr. Landsberg und L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **50**, 769, 1928; P. Pringsheim und B. Rosen, ebenda S. 741. Die Angabe der 48-μ-Stelle ist nach einer mündlichen Mitteilung der Autoren versehentlich in der Publikation unterblieben. R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 742, 1928; Ramakrishna Rao. Indian Journ. of Phys. **3**, 123, 1928 und K. S. Krishnan, Nature **122**, 506, 1928.

und Liebisch*. Die Kurven zeigen jenseits von 30 μ einen nahezu konstanten Wert des Reflexionsvermögens. Da die Messungen in diesem Gebiet nur mit einzelnen Reststrahlenwellenlängen durchgeführt sind, so bieten sie keine Gewähr dafür, daß nicht doch noch kleine Unregelmäßigkeiten im Reflexionsvermögen gefunden werden, wenn man das Gebiet mit einer lückenlos spektral zerlegten Strahlung untersucht, doch schließen sie wohl nach allen sonstigen Erfahrungen mit Sicherheit das Auftreten stärkerer Reflexionsmaxima aus. Die Durchlässigkeit des Quarzes ist von Rubens in dem in Betracht kommenden Gebiet mehrfach mit Reststrahlen untersucht worden, hervorgehoben sei die Arbeit in den Berliner Berichten 1913, S. 546. Er findet dort Unterschiede, je nachdem ob die Platte senkrecht oder parallel zur optischen Achse geschnitten ist, und im letzteren Falle, je nachdem der elektrische Vektor der Strahlung parallel oder senkrecht zur optischen Achse liegt. Die Unterschiede sind nicht sehr groß, aber deutlich. Ferner zeigt sich in der Gegend von 83 μ eine kleine Anomalie in dem sonst ziemlich gleichmäßigen Anstieg der spektralen Durchlässigkeitskurve, und zwar deutlicher bei den Platten, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind. Rubens schreibt, „es ist daher nicht ausgeschlossen, daß in der Nähe von $\lambda = 82\,\mu$ nicht nur eine Ausbiegung der Durchlässigkeitskurve, sondern ein wirkliches Absorptionsmaximum für den ordentlichen Strahl vorhanden ist“. Weiter ist die Stelle bisher nicht untersucht worden. Für die Gegend von 38 und 48 μ finde ich in der Literatur keine Angaben. Nur bei meinen eigenen früheren Messungen mit spektral zerlegter Strahlung war immer ein sehr tiefes Minimum der Strahlungsintensität bei 38 μ aufgetreten, über dessen Herkunft ich keine rechte Klarheit gewinnen konnte.

Um die Schwierigkeiten dieser Untersuchungen zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß das ganze in Frage kommende Gebiet von den Rotationsbanden des Wasserdampfes der Zimmerluft durchzogen ist. Es ist bisher nicht gelungen, die Zimmerluft so gut zu trocknen, daß diese Banden vollständig verschwinden. Da nun die Systematik dieser Banden noch nicht klar erkannt ist, so ist man geneigt, jedes Minimum in diesem Spektralbereich als Wasserdampfbande anzusprechen. Andererseits ist es sehr schwer, Quarz in der in Frage stehenden Gegend direkt auf seine Durchlässigkeit zu untersuchen. Die ganze Strahlungsmeßtechnik in diesem Spektralbereich ist nämlich auf die Benutzung von

* H. Rubens und Th. Liebisch, Berl. Ber. 1919, S. 205.

Quarz aufgebaut, da er die einzig bekannte Substanz ist, die den unerwünschten Spektralbereich von etwa 5 bis 30 μ beseitigt und dann durchlässig wird. Man hat also schon dauernd Quarz im Strahlengang, und der nimmt gerade an den Stellen des Spektrums, wo er selektive Absorption besitzt und wo man ihn untersuchen möchte, die Strahlung fort. Ein früher von mir unternommener Versuch zur Prüfung, ob Quarz bei 38 μ eine Stelle besonders starker Absorption besitzt, gab aus diesem Grunde kein sicheres Resultat. Es handelt sich daher jetzt darum, die für eine Gitterspektrometermessung erforderliche spektrale Vorzerlegung der Strahlung nicht durch Quarz, sondern mit Hilfe von anderen Mitteln zu erzielen. Hierfür erwiesen sich 2 bis 3 mm dicke Platten aus Paraffin* als leidlich geeignet. Diese Platten schwächen die kurzwellige Strahlung bis in die Gegend von 20 μ ziemlich stark. Für Strahlen wachsender Wellenlänge nimmt ihre Durchlässigkeit dann zu, ohne daß neue Stellen starker selektiver Absorption auftreten. Eine solche Platte diente bei allen Untersuchungen als Verschlußfenster des Mikroradiometers. Das benutzte Spiegelspektrometer und der ganze übrige Aufbau der Apparatur war der gleiche wie bei früheren Messungen über die Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe**.

Der Absorptionsstreifen bei 38 μ. Strahlungsquelle: Auerstrumpf. Zum Unterbrechen der Strahlung eine NaCl-Platte, 1 mm dick. Erster Spektrometerspalt 2,5 mm breit, zweiter Spektrometerspalt 3 mm breit. Beugungsgitter von 0,4 mm Gitterkonstante. Direkt hinter dem zweiten Spektrometerspalt eine verschiebbare Metallplatte mit drei gleichen Öffnungen, 20×5 mm groß. Eine Öffnung mit einer Platte aus Quarz, 0,10 mm dick, senkrecht zur optischen Achse geschnitten, bedeckt, eine zweite Öffnung unbedeckt, eine dritte Öffnung mit einer NaCl-Platte, 0,11 mm dick, bedeckt. Die Strahlung wird dann an einer Aragonitplatte und einem Silberspiegel reflektiert (Aragonit hat ein ausgeprägtes Reflexionsmaximum für die in Betracht kommenden Wellenlängen). Vor dem Mikroradiometer ein Paraffinfenster. Die Messung wurde so ausgeführt, daß bei jeder Einstellung des Spektrometers die Ausschläge des Mikroradiometers beobachtet wurden, wenn nacheinander die Quarzplatte, die freie Öffnung und die dünne NaCl-Platte in den Strahlengang eingeschaltet wurden. Das Verhältnis der Ausschläge bei eingeschalteter Quarzplatte und bei freier Öffnung gibt die prozentische Durchlässigkeit des Quarzes für die betreffende Wellenlänge. Der

* Paraffin von Kahlbaum Nr. 3094, Schmelzpunkt etwa 68 bis 72° C.

** M. Czerny, ZS. f. Phys. **34**, 232, 1925.

Ausschlag des Mikroradiometers bei eingeschalteter NaCl-Platte läßt erkennen, wieviel kurzwellige Verunreinigungen noch in der Strahlung enthalten sind. NaCl in der Dicke von 0,1 mm ist bis in die Gegend von 30 μ gut durchlässig. Erst bei etwa 35 μ sinkt die Durchlässigkeit unterhalb von 1 %. Eine solche Platte gibt also ein sehr empfindliches Kriterium auf kurzwellige Verunreinigungen. In Fig. 1 sind die Messungsergebnisse dargestellt. Die mit d, q und s bezeichneten Kurven geben die Ausschläge des Mikroradiometers, wenn auf das Instrument die direkte Strahlung fiel (d), wenn die Quarzplatte eingeschaltet war (q), und wenn die Steinsalzplatte sich im Strahlengang befand (s). Für diese Kurven gilt der Millimetermaßstab links. Die durch das Prozentzeichen markierte Kurve gibt die prozentische Durchlässigkeit der Quarzplatte. Hierfür gilt der Maßstab rechts. Das Minimum der Durchlässigkeit bei 38 μ tritt mit größter Deutlichkeit zutage. Man sieht auch, daß die Durchlässigkeit nach längeren Wellen hin schneller ansteigt und zu höheren Werten führt als auf der kurzwelligen Seite. Dieses Minimum stellt eben nur eine geringe Unterbrechung der allgemeinen Durchlässigkeitskurve des Quarzes dar, die in dem ganzen langwelligen Spektrum mit wachsender Wellenlänge ansteigt. Das Spektrum erster Ordnung auf der anderen Seite des Zentralbildes wurde natürlich auch ausgemessen und ergab das gleiche Resultat.

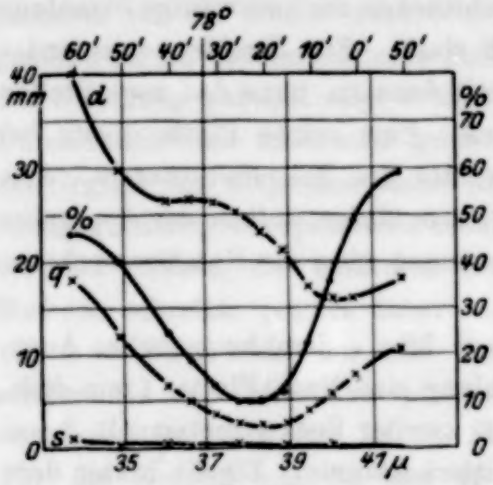


Fig. 1.

Der Absorptionsstreifen bei 78 μ. Der Nachweis dieser Stelle selektiver Absorption gestaltete sich viel schwieriger als der der vorigen. Infolge der doppelt so großen Wellenlänge ist die Intensität der Strahlung von vornherein viel geringer, dazu kommt, daß man einen noch größeren Strahlungsbereich wegfiltern muß, um die langen Wellenlängen rein zu bekommen. Ein Versuch, die Vorzerlegung der Strahlung durch Reflexion an einer KBr-Platte zu erzielen, die bei etwa 83 μ eine Stelle selektiver hoher Reflexion aufweist, führte zu keinem befriedigenden Resultat. Nach verschiedenen anderen vergeblichen Versuchen erwies sich folgender Weg zur Not als gangbar: Es wurde Paraffin geschmolzen und diesem fein zerriebenes CaF_2-Pulver im Gewichtsverhältnis 1 : 10 zugesetzt und

daraus eine Platte von etwa 2 mm Dicke gegossen. Man erhält so eine Platte, die bezüglich Durchlässigkeit im langwelligen Ultrarot einer sehr dünnen Flußspatplatte entspricht und die sich durch Abschaben auf die gewünschte Durchlässigkeit bringen läßt. Der Strahlengang war folgender: Auerstrumpf NaCl-Platte, 1 mm dick, zum Unterbrechen der Strahlung, dann ein kräftiges Rußfilter direkt vor dem ersten Spektrometerspalt. Beide Spektrometerspalte 3,0 mm breit. Drahtgitter mit 0,8 mm Gitterkonstante. Hinter dem zweiten Spektrometerspalt wieder die verschiebbare Platte mit drei Öffnungen. Eine Öffnung mit einer Quarzplatte von 3,5 mm Dicke, senkrecht zur optischen Achse geschnitten, bedeckt, die zweite Öffnung frei, die dritte Öffnung wieder mit der NaCl-Platte von 0,1 mm bedeckt. Direkt hinter dieser Verschiebevorrichtung war das Paraffin-Flußspat-Filter angebracht. Vor dem Mikroradiometer die Paraffinplatte von 2 mm wie im vorigen Versuch. Die Resultate einer Messung sind in Fig. 2 dargestellt. Die mit *d*, *q* und *s* bezeichneten Kurven haben die frühere Bedeutung. Der Ordinatenmaßstab gibt die Ausschläge des Empfangsinstruments in Millimetern an. Jeder einzelne Meßpunkt ist schon ein Mittelwert aus mehreren Einzelausschlägen, trotzdem treten Streuungen von der Größenordnung $^1/_{20}$ mm auf. Die Kurven sind nach Art einer graphischen Interpolation durch die Meßpunkte hindurchgelegt. Aus zusammengehörenden Werten der Kurven *q* und *d* wurde die prozentische Durchlässigkeit berechnet und oberhalb in der Kurve *a* dargestellt. Das Durchlässigkeitsminimum in der Gegend von 78 μ tritt deutlich zutage.

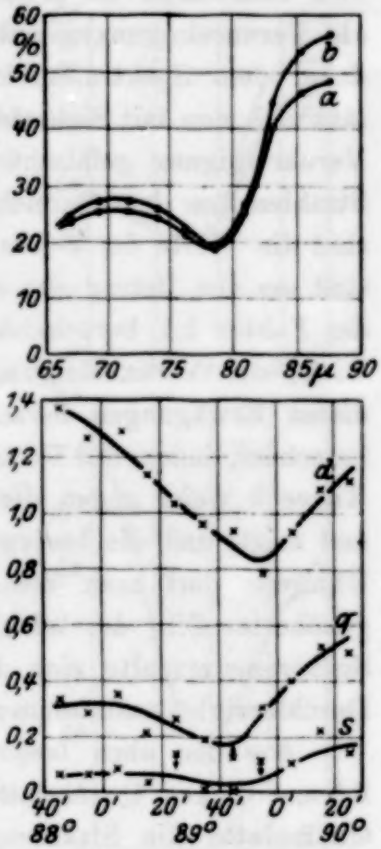


Fig. 2.

Die Ausschläge, die bei eingeschalteter NaCl-Platte erhalten wurden (*s*-Kurve), zeigen, daß die Strahlung nicht ganz spektralrein war. In der benutzten Schichtdicke von 0,1 mm ist Steinsalz vom Sichtbaren bis etwa 30 μ zu etwa 90 % durchlässig, dann wird es vollkommen undurchlässig, und erst bei 80 μ dürfte sich wieder eine merkliche, ansteigende Durchlässigkeit ergeben. Das dürfte einen Teil des Anstieges der *s*-Kurve oberhalb von 80 μ erklären, dagegen bleibt ein Anteil übrig, der sicher

dem kurzwelligen Durchlässigkeitsbereich des Steinsalzes angehört und sich als Spektrum höherer Ordnungszahl hier als Verunreinigung bemerkbar macht. Nun ließ sich aber zeigen, daß diese Verunreinigungen mit Sicherheit nicht dem Spektralbereich vom Sichtbaren bis etwa 5 μ angehören. Wenn nämlich das Spektrometer so eingestellt wurde, daß das Zentralbild ins Empfangsinstrument fiel, ließ sich durch Einschalten besonderer Filter nachweisen, daß schon im Zentralbild alle Strahlen vom Sichtbaren bis etwa 5 μ fehlten, also auch nicht in den Spektren als Verunreinigungen auftreten können. Die Verunreinigungen müssen daher dem Spektralbereich von etwa 5 bis 30 μ angehören. Daraus läßt sich nun mit Sicherheit schließen, daß die q-Kurve nicht durch diese Verunreinigung gefälscht ist, denn Quarz läßt in der Dicke von 3,5 mm Strahlen aus dem Bereich 5 bis 30 μ überhaupt nicht durch. Dagegen sind die Werte der d-Kurve durch die Verunreinigungen gefälscht. Sie sind um den Betrag der s-Kurve zu hoch, oder genauer um 1,1 s, wobei der Faktor 1,1 berücksichtigt, daß durch die Steinsalzplatte von 0,1 mm Dicke die Verunreinigungen nur etwa zu 90 % hindurchgehen. Aus diesen Erwägungen heraus wurde eine zweite Durchlässigkeitskurve b berechnet, indem das Verhältnis von q zu $d - 1{,}1\ s$ gebildet wurde. Diese Kurve b weist gegen die Kurve a nur unwesentliche Unterschiede auf und zeigt, daß die besprochenen Verunreinigungen ohne Bedeutung sind. Übrigens darf man die gezeichneten Prozentkurven nur als ein angenähertes Bild des wirklichen Verlaufes auffassen, weil die Breite der Spektrometerspalte sich bemerkbar macht. In Wirklichkeit muß das Durchlässigkeitsminimum tiefer und schmaler sein.

Aus den eben besprochenen Messungen der Durchlässigkeit einer 3,5 mm dicken Quarzplatte kann man schließen, daß eine 0,4 mm dicke Quarzplatte die Strahlung bei 78 μ nicht sehr wesentlich schwächen kann. Es wurde deshalb im Strahlengang der Apparatur das Paraffin-Flußspalt-Filter entfernt und an dessen Stelle ein Filter aus reinem Paraffin und eine 0,4 mm dicke Quarzplatte eingebaut. Im übrigen wurden die Messungen genau so durchgeführt wie im vorigen Fall. Die Resultate einer solchen Messungsreihe sind in Fig. 3 dargestellt. Die erhaltene Durchlässigkeitskurve stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der vorher gefundenen überein. Charakteristisch ist die Veränderung in der d-Kurve. In Fig. 2 zeigt sich ein Minimum bei etwa 82 μ, was wohl mit Sicherheit als ein Absorptionsmaximum im Rotationsspektrum des Wasserdampfes der Zimmerluft gedeutet werden kann. Nach Einschalten der 0,4 mm dicken Quarzplatte (Fig. 3) ist der Kurvenlauf steiler

geworden und das Minimum mehr nach 78 μ hin verschoben, als Folge des Durchlässigkeitsminimums der Quarzplatte. Es ist befriedigend, daß trotz dieser Veränderung der Intensitätsverteilung des Grundspektrums die Durchlässigkeitskurve des Quarzes in unveränderter Form erhalten wurde.

Die Absorptionsstelle bei 48 μ. Nach dem Raman-Effekt ist bei 48 μ eine Stelle selektiv geringer Durchlässigkeit des Quarzes zu erwarten. Um dies nachzuweisen, wurden Messungen an zwei Quarzplatten von etwa 1 mm Dicke angestellt, die eine senkrecht, die andere parallel zur optischen Achse geschnitten. Es wurde aber in keinem Fall eine Anomalie in der Durchlässigkeitskurve gefunden, die die Grenzen der Meßfehler übersteigt. Natürlich ist ein solches negatives Resultat immer mit einer gewissen Vorsicht auszusprechen. Die Verhältnisse liegen dadurch kompliziert, daß Quarz in dem ganzen in Betracht kommenden Spektralbereich noch ziemlich lebhaft absorbiert. Es handelt sich um Ausläufer der spektral benachbarten Absorptionsstellen. Man kann daher nicht beliebig dicke Schichten anwenden. Die Messungen zeigen jedenfalls mit Eindeutigkeit, daß, wenn bei 48 μ eine kleine Anomalie in der Durchlässigkeitskurve vorhanden ist, sie wesentlich geringfügiger ist als die bei 38 oder 78 μ.

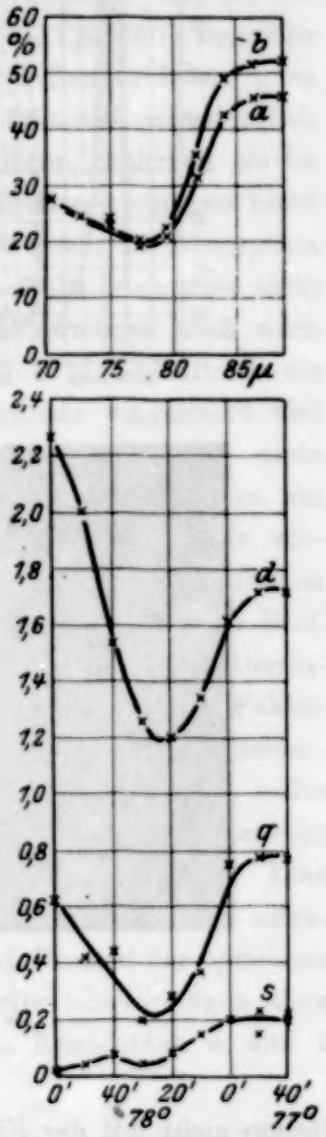


Fig. 3.

Nach den vom Raman-Effekt vorausgesagten Absorptionsstellen bei noch größeren Wellenlängen als 78 μ wurde bisher nicht gesucht, da einerseits die experimentellen Schwierigkeiten in diesem noch langwelligeren Gebiet noch größere sind und nach den bisherigen Erfahrungen der Ultrarotspektroskopie dort höchstens ganz schwache Anomalien zu erwarten sind.

Man kann zusammenfassend sagen, daß also beim Quarz — wie auch bei allen anderen bisher untersuchteu Raman-Spektren — die Übereinstimmung der Wellenlängen zwischen Raman-Linien und Ultrarotmessungen befriedigend ist, doch bleiben noch zwei wesentliche Fragen ungeklärt. Erstens ist die genaue

Lage der Eigenfrequenzen im Ultraroten im allgemeinen unbekannt. Man kennt nur die Lage des Reflexionsmaximums, wenn es sich um eine Stelle starker selektiver Absorption handelt, oder die Stelle des Durchlässigkeitsminimums bei schwacher selektiver Absorption. Bekanntlich fallen beide

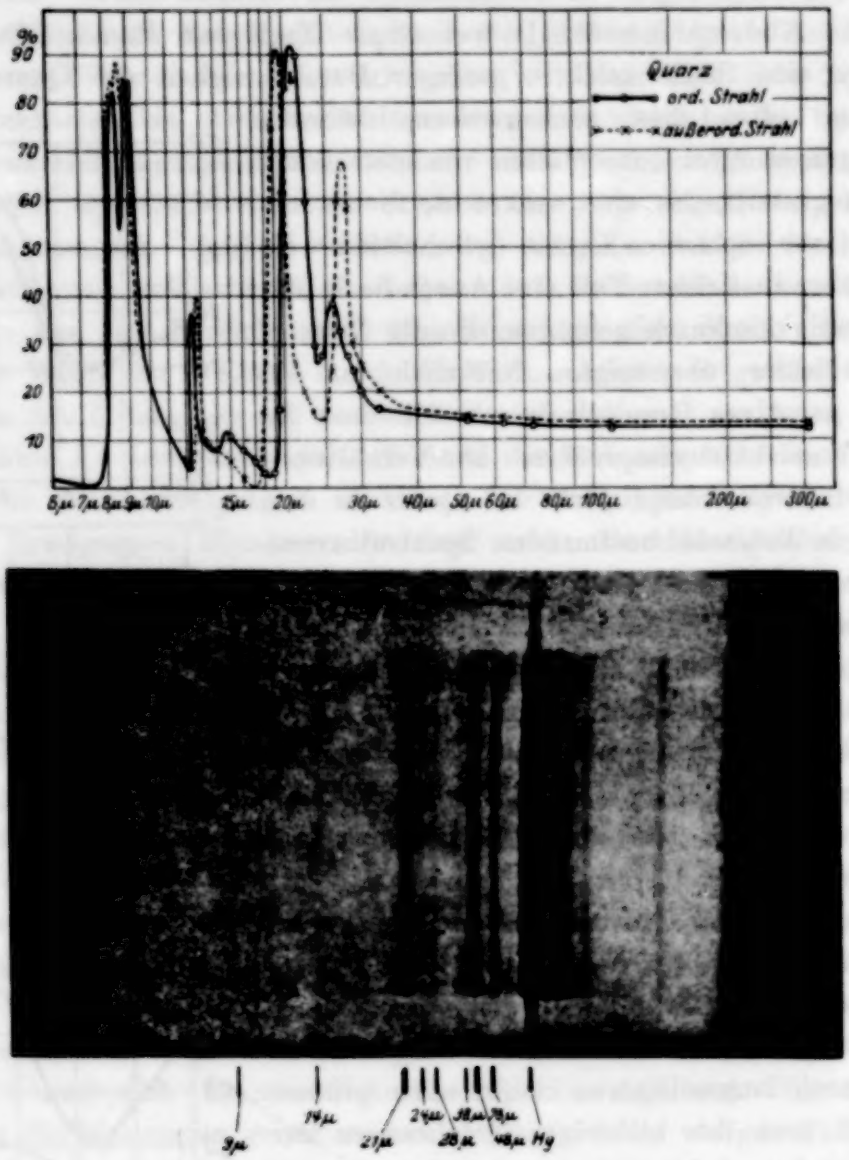


Fig. 4.

Stellen nicht mit der Eigenfrequenz zusammen. Es ist daher noch keine experimentelle Entscheidung möglich, ob die Raman-Linie genau der Eigenfrequenz zugeordnet ist. Wesentlich wichtiger ist aber die Frage nach dem Verhältnis der relativen Intensitäten der Raman Linien zu den relativen Intensitäten der im Ultrarot gemessenen Absorptionsstellen. In Fig. 4

ist untereinander dargestellt das Reflexionsvermögen des Quarzes* und ein Ausschnitt aus einem Raman-Spektrum des Quarzes. Herr Prof. Pringsheim hatte die Freundlichkeit, mir eine besonders schöne Aufnahme zur Verfügung zu stellen, von der ich einen kleinen Ausschnitt in fünffacher Vergrößerung photographiert habe. Die erregende Quecksilberlinie (4358 Å) hat zwei Begleiter nach der violetten Seite, deren Intensität aber gegenüber der Hauptlinie gering ist, so daß die zu ihnen gehörigen Raman-Linien im allgemeinen unmerklich bleiben. Als Hauptunterschied fällt auf, daß im Ultraroten die 9 μ- und 21 μ-Stelle ungefähr mit gleicher Intensität auftreten, während die 9 μ-Raman-Linie ganz schwach im Vergleich zur 21 μ-Linie ist. Ferner fällt auf, wie deutlich die 48 μ- und 78 μ-Linie im Raman-Spektrum auftreten, während sie im Ultraroten so schwach sind, daß sich beide im Reflexionsvermögen nicht bemerkbar machen und nur die 78 μ-Stelle gerade noch in Absorption nachgewiesen werden kann, während für die 48 μ-Stelle auch dies nicht gelingt. Die 38 μ-Stelle dürfte sich im Reflexionsvermögen auch noch kaum bemerkbar machen, doch ist sie in Absorption viel deutlicher als die 78 μ-Stelle, während die 38 μ-Raman-Linie gerade umgekehrt viel schwächer ist als die 78 μ-Raman-Linie. Es drängt sich als erste Gesetzmäßigkeit auf, daß eine Absorptionsstelle im Raman-Spektrum um so deutlicher auftritt, je langwelliger sie ist. Es scheint leichter vorzukommen, daß ein kleines $\Delta\nu$ von dem erregenden Quant abgebrochen wird als ein großes $\Delta\nu$. Diese Gesetzmäßigkeit war auch Herrn Prof. Pringsheim schon bei seinen anderen Untersuchungen über den Raman-Effekt aufgefallen. Doch muß noch ein anderer wesentlicher Faktor mitsprechen; denn schon die Stellen 48 μ und 78 μ bilden eine Ausnahme. Sie treten im Raman-Effekt ungefähr gleich intensiv auf, man sollte daher erwarten, daß im Ultraroten die 48 μ-Stelle sich stärker bemerkbar macht als die 78 μ-Stelle, was aber durchaus nicht der Fall ist. Eine Klärung dieser Frage dürfte sich wohl erst ergeben, wenn man die ultraroten Absorptionsstellen genauer untersucht und den Verlauf der optischen Konstanten in ihnen verfolgt; denn ein hohes Reflexionsvermögen kann noch durch sehr verschiedene Werte der optischen Konstanten n und k zustande kommen.

Physikalisches Institut d. Universität Berlin, Reichstagsufer 7/8.

* Entnommen der Arbeit von H. Rubens und Th. Liebisch, Berl. Ber. 1921, S. 216.

Die Duplizität der *D*-Terme von Kalium und Natrium.

Von **A. Ferchmin** und **S. Frisch** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1928.)

Vermittelst eines Michelsonschen Stufengitters ist bei den Kaliumlinien $2\,^2P_{3/2} - 5\,^2D$, λ 5832, und $2\,^2P_{3/2} - 6\,^2D$, λ 5360, je ein schwacher Satellit von der kurzwelligen Seite beobachtet worden. Diese Satelliten rühren von der Duplizität der ^2D-Terme her; die Ordnung der ^2D-Terme ist verkehrt; $\Delta 5\,^2D_{3/2,\,5/2} = 0{,}52\,\mathrm{cm}^{-1}$; $\Delta 6\,^2D_{3/2,\,5/2} = 0{,}24\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die Natriumlinie $2\,^2P_{3/2} - 4\,^2D$, λ 5688, ist mit dem Stufengitter und einer großen Lummerplatte untersucht worden. Die Linie erscheint mit diesen Hilfsmitteln einfach: $\Delta 4\,^2D_{3/2,\,5/2}$ ist nicht größer als $0{,}1\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dies Resultat wird vom Standpunkt der Theorie der regulären Dublette besprochen.

Die Dublettserien sind bekanntlich dadurch gekennzeichnet, daß alle Terme, $^2S_{1/2}$ ausgenommen, doppelt sind. Eine Kombination der ^2P_j- und ^2D_j-Terme bei gegebenen Hauptquantenzahlen gibt formal vier Linien, von denen aber, infolge des Auswahlprinzips, folgende drei zu beobachten sind:

$$\underline{^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}},\quad {}^2P_{3/2} - {}^2D_{3/2},\quad \underline{^2P_{3/2} - {}^2D_{5/2}},$$

wo die beiden stärkeren Linien unterstrichen sind. Da bei den Alkalimetallen $\Delta^2 D_j < \Delta^2 P_j$, so muß die Linie $^2P_{3/2} - {}^2D_{3/2}$ als schwacher Satellit der starken Linie $^2P_{3/2} - {}^2D_{5/2}$ erscheinen.

Wenn der Term mit kleinerem j größer ist, so spricht man von einer normalen Termordnung; im umgekehrten Falle ist die Termordnung „verkehrt“. Bei den Alkalimetallen ist die Ordnung der ^2P-Terme normal; wenn die Ordnung der ^2D-Terme gleichfalls normal wäre, so müßte der schwache Satellit $^2P_{3/2}\,^2D_{3/2}$ auf der roten Seite der starken Linie $^2P_{3/2}\,^2D_{5/2}$ liegen; bei verkehrter Termordnung der ^2D-Terme auf der violetten. Im letzteren Falle ist der Abstand der starken Linien $^2P_{3/2}\,^2D_{5/2}$ und $^2P_{1/2}\,^2D_{3/2}$ größer als $\Delta P_{1/2,\,3/2}$.

Bei den Linien der diffusen Serie des Kaliums hat man den Satelliten $^2P_{3/2}\,^2D_{3/2}$ von der Hauptlinie $^2P_{3/2}\,^2D_{5/2}$ bisher nicht trennen können; die in den Tabellen angegebenen Wellenlängen der Linien $^2P_{3/2}\,^2D_{3/2,\,5/2}$ beziehen sich auf den gemeinsamen Schwerpunkt. Nach den Angaben der Tabellen von Paschen-Götze* beträgt die Differenz der Wellenzahlen der Linien $2\,^2P_{3/2} - 3\,^2D_{3/2,\,5/2}$, λ 11 771,73 Å und $2\,^2P_{1/2} - 3\,^2D_{3/2}$, λ 11 689,76 Å, $\Delta\nu = 59{,}55\,\mathrm{cm}^{-1}$, während $\Delta 2\,^2P_j = 57{,}90\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist. Daraus folgt,

* Seriengesetze der Linienspektra. Berlin 1922.

daß die Ordnung der ^2D-Terme verkehrt ist, und daß die Differenz $\Delta\,^2D_j$ einen meßbaren Betrag erreicht.

Und in der Tat hat schon Datta* bei der Beobachtung der Kombinationslinie $1\,^2S_{1/2} - 3\,^2D_j$ gefunden, daß sie doppelt ist: λ 4642,35, ν 21 534,90 und λ 4641,76, ν 21 537,64, daraus folgt $\Delta\, 3\,^2D_j = 2{,}74\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die Beobachtung der Duplizität der Terme ^2D_j des Kaliums an den Linien der diffusen Serie wird dadurch erschwert, daß im sichtbaren Spektrum nur verhältnismäßig hohe Serienglieder gelegen sind, für welche $\Delta\,^2D_j$ klein ist. In vorliegender Arbeit sind diese Linien mit einem Stufengitter mit 30 Stufen untersucht worden. Als Lichtquelle diente eine Entladungsröhre mit einer Hohlkathode, welche unlängst von einem von uns** beschrieben worden ist; die Röhre wurde mit Gleichstrom von 2000 Volt und 100 bis 150 Milliamp. betrieben. Photographiert wurde auf Ilford, Monarch-Platten, welche für Gelb mit Orthochrom und für Grün mit Pinaflavol sensibilisiert wurden. Die Expositionsdauer betrug etwa zwei Stunden, wobei durch besondere Maßregeln die Temperatur des Stufengitters während der Aufnahme konstant gehalten wurde. Die Aufnahmen wurden mit einem Komparator ausgemessen, und es wurden auch mikrophotometrische Kurven registriert. Beide Linien, $2\,^2P_{3/2} - 5\,^2D_j$, λ 5832,23 Å und $2\,^2P_{3/2} - 6\,^2D_j$, λ 5359,88 Å wiesen einen Satelliten an der kurzwelligen Seite auf, was in Übereinstimmung mit der vorausgesetzten verkehrten Termfolge der ^2D_j-Terme steht. Die Abstände der Satelliten von den Hauptlinien betragen:

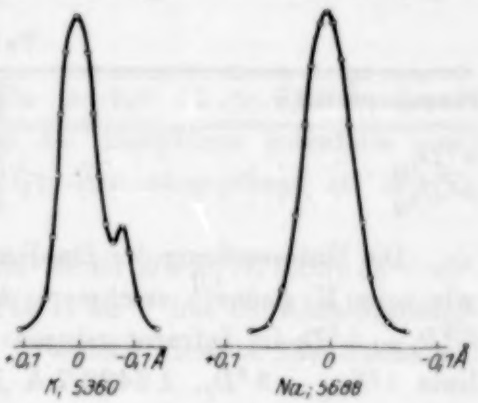


Fig. 1.

$$\lambda\,5832{,}23, \quad \Delta\lambda = 0{,}175\,\text{Å}, \quad \nu = 0{,}52\,\mathrm{cm}^{-1},$$
$$\lambda\,5359{,}88, \quad \Delta\lambda = 0{,}074\,\text{Å}, \quad \nu = 0{,}24\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Fig. 1 gibt die mikrophotometrische Kurve für die Linie λ 5359,88 wieder.

Man kann bekanntlich mit dem Stufengitter keine absoluten Wellenlängen messen; man kann aber unter der Voraussetzung, daß die Wellenzahldifferenz der Linien $^2P_{1/2}\,^2D_{3/2}$ und $^2P_{3/2}\,^2D_{3/2}$ mit der Differenz $\Delta\, 2\,^2P_j = 57{,}90\,\mathrm{cm}^{-1}$ genau übereinstimmt, auf Grund der bekannten

* S. Datta, Proc. Roy. Soc. **99**, 69, 1921; **101**, 539, 1922.
** S. Frisch, ZS. f. Phys. **49**, 59, 1927.

Wellenlänge der Linie $2\,^2P_{1/2} - 5\,^2D_{3/2}$, λ 5819,54 Å, ν 17 199,51 cm^{-1} und der gemessenen Differenz $\Delta\nu$ die Wellenlängen der beiden anderen Komponenten des „vollständigen Dubletts" berechnen. Es ergibt sich:

$$2\,^2P_{3/2} - 5\,^2D_{3/2},\ \lambda\ 5832{,}17\ Å;\quad \nu\ 17\,141{,}61\ cm^{-1},$$
$$2\,^2P_{3/2} - 5\,^2D_{5/2},\ \lambda\ 5832{,}35\ Å;\quad \nu\ 17\,141{,}09\ cm^{-1}.$$

Durch eine ähnliche Rechnung finden wir mittels der bekannten Wellenlänge der Linie $2\,^2P_{1/2} - 6\,^2D_{3/2}$, λ 5343,35 Å; ν 18 709,74 cm^{-1}:

$$2\,^2P_{3/2} - 6\,^2D_{3/2},\ \lambda\ 5359{,}94\ Å,\ \nu\ 18\,651{,}84\ cm^{-1},$$
$$2\,^2P_{3/2} - 6\,^2D_{5/2},\ \lambda\ 5360{,}01\ Å,\ \nu\ 18\,651{,}60\ cm^{-1}.$$

Diese Zahlen gestatten auf Grund der bekannten Werte der Terme $1\,^2S_{1/2}$ und $2\,^2P_j$ die Termwerte der ^2D_j-Terme zu berechnen, welche in der folgenden Tabelle 1 angeführt sind *.

Tabelle 1.

Hauptquantenzahl n	3	5	6
$n\,^2D_{5/2}$	13 470,98	4821,84	3311,33
$n\,^2D_{3/2}$	13 468,24	4821,32	3311,09

Die Untersuchung der Duplizität der ^2D_j-Terme des Na wird, ebenso wie beim K, dadurch erschwert, daß das erste Dublett der diffusen Serie $2\,^2P_j - 3\,^2D_j$ im Infrarot gelegen ist. Außerdem liegt die Kombinationslinie $1\,^2S_{1/2} - 3\,^2D_j$, λ 3426,7 Å im Ultraviolett und ist sehr schwach. Man muß daher die Untersuchung mit dem grünen Dublett $2\,^2P_j - 4\,^2D_j$, λ 5688,3 Å, 5682,9 Å beginnen. Back ** und der eine von uns *** haben den Zeemaneffekt der Linien dieses Dubletts untersucht und gefunden, daß schon bei schwachen Feldern die Aufspaltung der Linien einer vollständigen Vereinfachung der ^2D_j-Terme entspricht. Back hat auch die Aufspaltung des infraroten Dubletts $2\,^2P_j - 3\,^2D_j$ untersucht und gefunden, daß der Typus der Aufspaltung mit dem des Dubletts $2\,^2P_j - 4\,^2D_j$ identisch ist; nach Back ist $\Delta\,3\,^2D_j$ nicht größer als 0,2 cm^{-1}.

In Fig. 1 ist die mikrophotometrische Kurve einer Aufnahme der Linie 5688,3 Å mit dem Stufengitter reproduziert. Die Linie erscheint

* Die Termwerte für $n = 3$ sind aus den oben mitgeteilten Angaben von Datta erhalten. Da das zweite Dublett der diffusen Serie des Kaliums, welches im Rot liegen muß, fehlt, so können die $4\,^2D_j$-Terme nicht unmittelbar berechnet werden.

** E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 371, 1923; ZS. f. Phys. **33**, 579, 1925.

*** S. Frisch, Verh. d. III. Tagung d. russ. Phys. Nischn.-Nowg. 1922; Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**, 525, 1925.

vollständig einfach, mit der Halbwertsbreite $\delta\lambda \cong 0{,}04$ Å. Fig. 2 gibt ebenfalls eine mikrophotometrische Registrierung einer Aufnahme derselben Linie mit einer Lummerplatte von 30 cm Länge und 1 cm Dicke von Hilger. Theoretisch muß diese Platte im Bereich der Wellenlänge λ 5690 Å zwei Linien mit einem Abstand von 0,01 Å auflösen. Fig. 2 zeigt, daß auch bei diesem Auflösungsvermögen die Natriumlinie λ 5688,3 Å einfach erscheint; man kann nur eine geringe Asymmetrie der Kurve bemerken, welche aber möglicherweise durch eine nicht genügende Konstanz der Temperatur der Platte während der Aufnahme

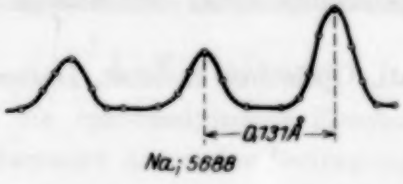


Fig. 2.

bedingt sein kann. Die Halbwertsbreite beträgt $\delta\lambda \simeq 0{,}03$ Å; daraus folgt, daß der Satellit* $^2P_{3/2}\,^2D_{3/2}$ von der Hauptlinie jedenfalls nicht mehr als um $\Delta\lambda = 0{,}03$ Å entfernt ist; dementsprechend ist $\Delta 4\,^2D_j < 0{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Nach dem Gesetz der regulären Dublette ist $\Delta 3\,D_j = 0{,}036\,(Z-\sigma)^4$. Nach den Angaben von Bowen und Millikan** hat die Abschirmungskonstante σ für die Ionen Mg^+ und Al^{++}, welche dieselbe Elektronenzahl wie das Natriumatom haben, die Werte

	$\Delta\nu$	σ
Mg^+	0,99 cm^{-1}	9,711
Al^{++}	2,28	10,180

Man sieht, daß σ beträchtlich schwankt, und daß man also einen einigermaßen zuverlässigen Wert des σ für Na aus den Werten für Mg^+ und Al^{++} nicht erhalten kann. Da die ^2D-Terme des Na wasserstoffähnlich sind, so ist σ ziemlich nahe an 10 zu erwarten. Setzt man

$$3\,^2D = \frac{R(Z-\sigma)^2}{3^2},$$

* H. Schüler, Naturw. **16**, 512, 1928, und L. Dobrezov und A. Terenin, ebenda **16**, 656, 1928, haben unlängst festgestellt, daß jede der D-Linien des Na aus zwei sehr engen Komponenten besteht. Da diese Hyperfeinstruktur, wie es scheint, durch die Multiplizität des $1\,^2S_{1/2}$-Terms bedingt ist, so ist zu erwarten, daß die gesuchte Duplizität der Linie λ 5688 von der „normalen" Duplizität der ^2D_j-Terme herrührt.

** I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **24**, 209, 1924.

so erhält man $\sigma = 9{,}9967$, und daraus, nach dem Gesetz der regulären Dublette, $\Delta 3\,^2D_j = 0{,}036\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\Delta 4\,^2D_j = 0{,}015\,\mathrm{cm}^{-1}$, was dem experimentell bestimmten oberen Grenzwert für $\Delta 4\,^2D_j < 0{,}1\,\mathrm{cm}^{-1}$ nicht widerspricht.

Zum Schluß halten wir es für unsere angenehme Pflicht, dem Direktor des Optischen Instituts, Herrn Prof. D. S. Roschdestwensky unseren Dank für sein stetes Interesse an unserer Arbeit auszusprechen. Auch Herrn A. J. Stojarow möchten wir für seine bereitwillige Hilfe bei der Ausführung der mikrophotometrischen Aufnahmen herzlich danken.

Leningrad, Staatl. Optisches Institut, Dezember 1928.

Radiometerwirkung an dünnen Blättchen zwischen Platten von verschiedener Temperatur bei hohen Drucken.

(Prüfung der A. Einsteinschen Radiometertheorie.)

Von **Paul Schmudde** in Berlin.

Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1928.)

Das „Einplattenradiometer im Wärmestrom" wird experimentell untersucht und die A. Einsteinsche Theorie in ihren Grundzügen bestätigt.

I. Einleitung.

Knudsen* hat die radiometrischen Erscheinungen an ebenen beweglichen Platten untersucht unter der Bedingung, daß die mittlere freie Weglänge des Gases groß ist gegen den Abstand einer zweiten festen Platte von höherer Temperatur. Bei der empfindlichsten Anordnung war die kältere Platte nach dem Drehwaagenprinzip beweglich und hatte einen Abstand von der warmen Platte von 0,1 mm, der wohl die Grenze für Versuche nach dem Drehwaagenprinzip darstellt. Es tritt eine Abstoßung der beweglichen Platte ein. Der Effekt erklärt sich so, daß die von der wärmeren Platte kommenden Moleküle ihren überschüssigen Impuls an die kältere Platte abgeben, ohne daß im Zwischenraum der beiden Platten Zusammenstöße der Moleküle untereinander stattgefunden haben. Von diesen Voraussetzungen ausgehend, hat Knudsen eine Theorie aufgestellt, wonach die Radiometerkraft proportional der Fläche des plattenförmigen Versuchskörpers und der Temperaturdifferenz der Platten ist. Er erreicht Übereinstimmung mit der Theorie bis zu Drucken von $^1/_{300}$ mm Hg (4 bis 5 Dyn . cm^{-2}) bei einem Plattenabstand von 0,1 mm.

Debye** hat die Theorie im Hinblick auf die Knudsenschen Messungen weiter fortgeführt, indem er die Zusammenstöße der Moleküle im Zwischenraum der Platten bei etwas höheren Drucken berücksichtigte. Er kommt in der Übereinstimmung bis zu Drucken von $^1/_{100}$ mm Hg (10 bis 15 Dyn . cm^{-2}) bei demselben Plattenabstand.

Wollte man unter den Voraussetzungen der Knudsen-Debyeschen Theorie die Untersuchungen bis zum Druck einer Atmosphäre ausdehnen, so müßte man den Plattenabstand zu $1 . 10^{-7}$ cm wählen, was experimentell kaum durchführbar ist.

---

* Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910.

** Phys. ZS. **11**, 1115 ff. und 1260, 1910.

Die genauere Untersuchung der Photophorese (Bewegung kleiner Teilchen von kugelförmiger Gestalt bei Bestrahlung) durch F. Ehrenhaft 1918 regte eine Fortsetzung der Crookesschen Versuche über Radiometereffekte an bestrahlten, rußgeschwärzten Blättchen an (Westphal*, Gerlach** und Mitarbeiter), welche jedoch nicht zu einer formelmäßigen Darstellung der Versuchsergebnisse führten.

Einen wesentlichen Fortschritt für das vorliegende Problem in theoretischer Hinsicht bedeutete die Formulierung des Gesetzes der thermischen Gleitung durch G. Hettner***. Es besagt im wesentlichen folgendes: Wenn längs der Berührungsfläche eines Gases und eines festen Körpers ein Temperaturgefälle besteht, so gerät das Gas in Strömung von Stellen niederer zu Stellen höherer Temperatur. Man gewinnt leicht eine Anschauung von dem Zustandekommen des Gleiteffekts, wenn man bedenkt, daß ein Oberflächenelement des festen Körpers von der Seite höherer Temperatur von schnelleren Molekülen getroffen wird als von der anderen Seite und daher eine Tangentialkraft in der Richtung abnehmender Temperatur erfährt. Die Reaktion hierauf ist eine vom festen Körper auf das Gas in Richtung wachsender Temperatur ausgeübte Tangentialkraft, die das Gas in dieser Richtung in Bewegung setzt. Im Falle einer bestrahlten Kugel ist z. B. im allgemeinen das Kügelchen auf der einen Seite wärmer als auf der anderen, und dazwischen besteht längs der Oberfläche ein Temperaturgefälle. Die Bewegung des Kügelchens erfolgt in Richtung fallender Temperatur, die Strömung des Gases an der Oberfläche entlang in Richtung steigender Temperatur. Die mathematische Formulierung des Gesetzes kann für die fragliche Fläche streng nur dann erfolgen, wenn die Dimensionen der Fläche groß sind gegen die mittlere freie Weglänge λ, was für die üblichen Radiometerblättchen, die in der Mitte durch Bestrahlung am stärksten erwärmt werden und daher nach dem Rande zu ein Temperaturgefälle besitzen, nur bei verhältnismäßig hohen Drucken der Fall ist.

Die Verbindung dieses Gesetzes mit der Knudsenschen Theorie durch eine von Hettner gegebene Interpolationsformel gibt die bekannten radiometrischen Erscheinungen (Photophorese, Westphals Untersuchungen

---

* Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919; ZS. f. Phys. **1**, 92, 431, 1920; **4**, 221, 1921.

** Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919; ZS. f. Phys. **2**, 207, 1920; **14**, 285, 1923; **15**, 1, 1923; **21**, 254, 1924.

*** ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924; **30**, 258, 1924; **37**, 179, 1926; **47**, 499, 1928.

* bis *** auch weitere Literatur.

am Quarzfadenradiometer und an Crookesschen Systemen, Zweiplattenradiometer von Hettner) für das gesamte untersuchte Druckgebiet (atmosphärischer Druck bis zum besten Vakuum) befriedigend wieder, soweit die Unsicherheit der auf den betreffenden festen Flächen vorhandenen Temperaturverteilung dies zuläßt. In den meisten experimentellen Arbeiten sind die notwendigen Grundlagen für die Berechnung der Temperaturverteilung auf den bestrahlten Radiometerkörpern nicht genügend genau gegeben. Die Schwierigkeit der Berechnung der Temperaturverteilung tritt besonders dann auf, wenn Teile der Fläche nicht gleiche Beschaffenheit zeigen, z. B. wenn die Flächen teilweise berußt sind*. Es treten auch spezifische Rußeffekte auf**.

Die vorliegende Arbeit hat sich als Aufgabe gestellt, die Radiometerwirkung an dünnen Blättchen bei hohen Drucken unter besser definierten Versuchsbedingungen zu untersuchen und das Versuchsmaterial nach neuen Gesichtspunkten zu ergänzen. Das Blättchen wird zu dem Zwecke normal in einen homogenen Wärmestrom gestellt, der zwischen zwei parallelen Platten von verschiedener Temperatur übergeht. Dadurch wird die bei bestrahlten Flächen notwendige Berußung überflüssig, und die damit verbundenen Unsicherheiten fallen fort. Die Homogenität des Wärmestromes wird geprüft und sein Gradient genau gemessen.

Die Versuchsanordnung hat eine gewisse Ähnlichkeit mit einem elektrischen Plattenkondensator. Es läßt sich bei dieser Anordnung von vornherein durch die Analogie mit den Kraftlinien und Äquipotentialflächen eines Kondensators angeben — unter Berücksichtigung der Wärmeleitung des Gases und des Blättchenmaterials sowie des Temperatursprungs —, wie die Wärmestromlinien und die Flächen gleicher Temperatur (Isothermen) verlaufen.

Die Hettnersche Theorie kann in dem vorliegenden Falle wohl qualitativ aussagen, daß entsprechend dem am Rande des Blättchens bestehenden Temperaturgefälle eine Randströmung vorhanden ist, doch sind die Grundlagen für eine strenge Anwendbarkeit der Theorie hier nicht gegeben. Einerseits ist nur bei sehr hohen Drucken die Bedingung erfüllt, daß die mittlere freie Weglänge klein ist gegen die maßgebende Ausdehnung der Randfläche (Dicke des Blättchens), andererseits ist die Randfläche — im idealen Falle die Mantelfläche eines niedrigen Zylinders oder Prismas — kaum meßbar zu erfassen, da sie bei der Bearbeitung

* G. Hettner, ZS. f. Phys. **16**, 345 ff., bes. S. 346, 1923.

** W. Gerlach, ebenda **2**, 207 ff., bes. S. 212, 1920; H. Sirk, ebenda **4**, 211—220, 1921.

mit verhältnismäßig primitiven mechanischen Werkzeugen (Stanze, Schere) zu unregelmäßig wird und eine faserige Struktur erhält, was man leicht unter dem Mikroskop feststellen kann.

Hier greift nun eine von A. Einstein* auf rein molekularkinetischer Grundlage entwickelte Theorie ein, die weitgehend unabhängig ist von der besonderen Beschaffenheit der Randfläche und speziell die radiometrischen Erscheinungen im homogenen Wärmestrom berücksichtigt. Einstein geht bei der Berechnung der auf ein dünnes, normal in einem homogenen Wärmestrom stehendes Blättchen ausgeübten Radiometerkraft folgendermaßen vor: Er berechnet zunächst die Druckkraft, die im freien Gase auf einen gegen die freie Weglänge λ kleinen Körper von der Flächenausdehnung σ ausgeübt wird. Er findet, daß die Druckkraft gleich $-\frac{1}{2} p \frac{\lambda}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \sigma$ ist. Alsdann schließt er weiter: Am Blättchen wird genügend weit innerhalb des Blättchenrandes Druckgleichgewicht herrschen, genügend weit außerhalb des Blättchenrandes dagegen werden Verhältnisse herrschen, welche an einem gegen λ kleinen Körper die zuvor berechnete Druckkraft hervorrufen. Am Plattenrande wird ein allmählicher Übergang zwischen diesen beiden Zuständen des Gases stattfinden; die Breite dieses Übergangsgebiets wird von der Größenordnung λ sein. Es wird also auf die Längeneinheit des Plattenrandes eine Kraft von der Größenordnung

$$K = -\frac{1}{2} p \frac{\lambda^2}{T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

wirken.

Die Bedingungen für die Anwendbarkeit der Theorie sind folgende:

1. Die Flächendimensionen des Blättchens sind groß gegen die mittlere freie Weglänge des Gases.

2. Die Dicke des Blättchens ist klein gegen die mittlere freie Weglänge. Bei einer Untersuchung, in welchem Maße diese zweite Bedingung bei vorgegebener Blättchendicke erfüllt ist, muß man mit der doppelten freien Weglänge rechnen. Das folgt [aus der Herleitung der Formel, insofern als Einstein für die Temperaturdifferenz $T_+ - T_-$ zweier Punkte, die zu beiden Seiten des Radiometerkörpers den Abstand λ haben in Richtung der x-Achse, den Ausdruck $-2\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$ setzt. Man wird zweckmäßig λ aus Tabellen entnehmen und dann mit der halben Dicke des Blättchen rechnen.

* ZS. f. Phys. **27**, 1 ff., bes. § 3, S. 5, 1924.

3. Um eine zusätzliche Flächenkraft zu vermeiden, hat man wegen der am Rande des Blättchens vorhandenen Strömung noch die Bedingung hinzuzufügen, daß die zur Erzeugung des homogenen Wärmestromes dienenden Platten eine Entfernung voneinander haben, die strenggenommen unendlich ist. Praktisch ist diese Bedingung bei der gewählten Versuchsanordnung schon durch einige Zentimeter erfüllt. Dies sei hier schon vorweggenommen.

II. Beschreibung der Versuchsanordnung (Fig. 1).

Zur äußeren Abgrenzung des Gases gegen den Raum diente ein allseitig geschlossenes Gefäß aus Glas, das durch einen mit Vakuumfett

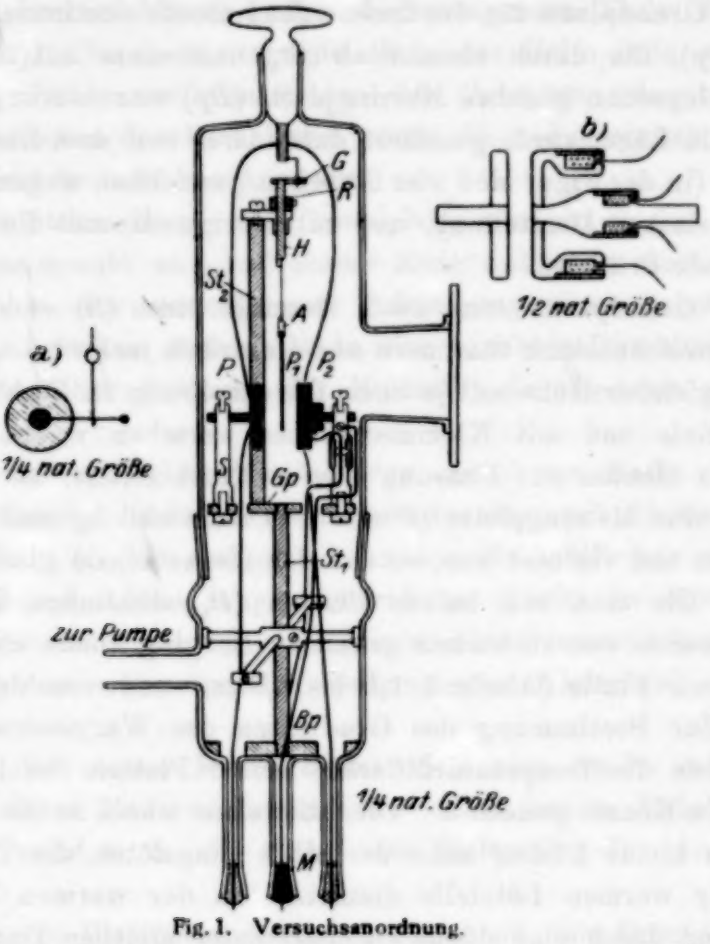


Fig. 1. Versuchsanordnung.

gedichteten großen Schliff in einen oberen und unteren Teil zerlegt werden konnte. Am unteren Teile war ein Ansatzrohr mit Hahn und Normalschliff vorhanden zur Verbindung mit der Vakuumpumpleitung. In der Vakuumleitung folgte zunächst eine mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierfalle, darauf ein Ansatzrohr nach unten zum Gasvorratsgefäß,

das durch Hähne in kleine Räume unterteilt und mit einer Trockenvorlage mit Phosphorpentoxyd verbunden war, dann zwei MacLeod-Manometer, weiter ein letzter Hahn und dann eine Gaedesche dreistufige Stahlpumpe. Am oberen Teile war seitlich in halber Höhe ein kurzer, weiter Tubus angesetzt, am äußeren Ende aufgebordet und darauf eine ebene Spiegelglasplatte mit Siegellack aufgekittet. Die Spitze des Gefäßes endigte in einem Hohlschliff, dessen Innenschliff nach unten in einen kurzen Stab auslief (1,5 cm lang). — Das Glasgefäß konnte an seinem großen Schliff in ein Holzgerüst eingeklemmt werden, welches auf einer starken Platte stand, deren Lage durch drei Stellschrauben auf einem festen Wandbrett innerhalb gewisser Grenzen reguliert werden konnte.

Als Grundplatte für den Innenaufbau diente eine horizontale Messingplatte (*Gp*), die durch einen Stab (St_1) mit einer auf dem Boden des Gefäßes liegenden gleichen Messingplatte (*Bp*) starr verbunden war. Ihre horizontale Lage wurde gesichert durch drei von dem Stabe ausgehende Stäbchen (in der Figur sind vier Stäbchen gezeichnet, wegen einer besseren perspektivischen Darstellung, und zu niedrig), die mit Federn gegen die Gefäßwände drückten.

Die Grundplatte trug zwei Messingstützen (*S*) — die eine durch Pertinaxzwischenstück thermisch und elektrisch isoliert —, die am oberen Ende in gleicher Höhe mit je einer Durchbohrung in Richtung ihrer Verbindungslinie und mit Klemmschrauben versehen waren. Die Durchbohrungen dienten zur Führung zweier Messingstiele, an deren innerem Ende je eine Messingplatte (P und P_1) rechtwinklig und zentrisch angeschraubt und verlötet war, so daß das Ganze einem Plattenkondensator ähnelte. Die eine von beiden Platten (P_1, thermisch und elektrisch isoliert) wurde von rückwärts geheizt. Es ging somit ein Wärmestrom zur anderen Platte (Abstand 1,5 bis 0,3 cm) und von dort zur Grundplatte. Zur Bestimmung des Gradienten des Wärmestromes im freien Gase wurde die Temperaturdifferenz beider Platten durch ein Thermoelement Cu-Konst. gemessen. Die Lötstellen waren in die Rückseite der Platten in kleine Löcher nahe der Mitte eingelötet, die Thermoelementdrähte der warmen Lötstelle diametral an der warmen Platte entlang geführt und durch eine dünne Glimmerplatte gleichen Durchmessers isoliert. Der Verbindungsdraht (Konst., 0,1 mm Durchmesser) beider Lötstellen ging in hohem Bogen durch den oberen Teil des Gefäßes, die Schenkel (Cu; 0,1 mm Durchmesser, lackiert) durch Aussparungen in der Grund- und Bodenplatte und durch Ansatzrohre am unteren Teile des Gefäßes (Dichtung mit Picein) zu einem Türmchengalvanometer.

Die Heizung geschah durch eine stromdurchflossene, ebene Spirale aus Widerstandsdraht — vorher durch Glühen in der Atmosphäre oberflächlich oxydiert —, welche mit dem inneren Ende in den Stiel der Platte eingelötet und nach beiden Seiten durch dünne Glimmerplatten isoliert war. Hinter der so isolierten Heizspirale ließ sich auf den Plattenstiel eine zweite gleich große Messingplatte (P_2) mit Druck nach der festen Pfatte (P_1) aufschieben und festschrauben.

Die Stromzuführungsdrähte (starke Kupferlitze, durch Glasrohre isoliert) gingen von zwei konischen Messingstücken M aus, die ihrerseits in die konischen Enden zweier Ansatzrohre (in der Figur nur eins zu sehen) mit weißem Siegellack eingekittet waren, und endigten an dem Plattenträger (verschraubt) und dem herausragenden Ende der Heizspirale (verlötet). Das herausragende Ende der Heizspirale sowie die Stromzuführungsdrähte verliefen hinter der Heizplatte, damit sie den Wärmestrom zwischen den Heizplatten sowie die radiometrisch empfindlichen Teile nicht beeinflussen konnten.

Nahe am hinteren Rande der Grundplatte war ein starker Messingstab (St_3) eingeschraubt und am oberen Ende mit einer starken Kopfschraube versehen zur verstellbaren Befestigung eines gabelförmigen Armes. Dieser hatte am anderen Ende eine vertikale Durchbohrung, in welche mit schwacher Reibung der Haltestift des Systems eingesetzt werden konnte.

Der Haltestift (H) des Systems trug am oberen Ende eine starr verbundene horizontale Gabel (G) und darunter einen mit Klemmschraube feststellbaren Ring (R) als Auflager. An dem Haltestift war mit Schellack ein im Mittel 2,5 cm langer Quarzfaden (Dicke im Mittel 20 μ) befestigt, an diesem wiederum ein kleines Aluminiumröhrchen (A), in welches das System mit schwacher Reibung ohne Klebmittel eingesetzt werden konnte.

Der Stab des oberen Innenschliffes hielt eine starke aufgekittete Kupferspirale, deren Ende nach unten zu einem kurzen Hebelarm umgebogen war, welcher in die Gabel des Haltestifts für das System hineinragte.

Als Form des Blättchens wurde entsprechend dem Querschnitt des Wärmestromes die Kreisfläche gewählt, als Material Pt-Folie von 10 μ Dicke. Es war am Rande mit möglichst wenig Schellack an dem flach geklopften Ende eines Aluminiumstäbchens (0,3 mm Durchmesser) befestigt. Dies trug an dem anderen Ende ein entsprechendes Platingewichtchen (aus zwei oder mehreren Stückchen stärkeren Platindrahtes

zusammengeklebt). Dieses Gebilde wurde im Schwerpunkt quer auf ein anderes Aluminiumstäbchen (0,7 mm Durchmesser, 40 mm Länge) geklebt, welches, am oberen Ende einen Spiegel (5 mm Durchmesser) trug, und zwar so, daß die Stäbchen und Flächen möglichst in einer Ebene lagen. Damit ist der vorhin und später als „System" bezeichnete Teil (Fig. 1 a) beschrieben.

Durch die vorhin beschriebenen Einrichtungen war es möglich, das Blättchen des Systems zentrisch und parallel zu den Platten, zwischen denen der Wärmestrom überging, zu orientieren, außerdem auch bei ausgepumpter Apparatur den Abstand des Blättchens von der Heizplatte zu ändern und dem System von außen durch Drehen des Schliffes einen Impuls zu erteilen.

Die auf das Blättchen ausgeübte Kraft bestimmt sich durch ihr Drehmoment, welches seinerseits durch die Direktionskraft des Quarzfadens gegeben ist. Die Bestimmung der Direktionskraft des Quarzfadens geschah mit Hilfe der Schwingungsdauer und dem Trägheitsmoment des Systems. Das Trägheitsmoment wurde berechnet aus den Massen und Abständen der einzelnen Teile des Systems von der Drehachse. Die Drehung des Systems und damit die Torsion des Quarzfadens war gegeben durch die Ablenkung (Ausschlag) einer durch die planparallele Platte auf den Spiegel fallenden Lichtstrahlung, wobei die halben, auf Bogen reduzierten Ausschläge in Rechnung zu setzen sind Der Abstand des Spiegels vom „mittleren Skalenteil" betrug im Mittel 180 cm. In den graphischen Darstellungen dient als Einheit der Ordinate 1 cm reduzierten Ausschlages für den betreffenden Skalenabstand.

Die Lichtstrahlung ging von einer Nernstlampe aus. Vor der Nernstlampe stand ein Wassertrog mit 2 cm dicker Wasserschicht zur Beseitigung der von der Lampe ausgehenden Wärmestrahlung. Ein Papierschirm schützte die Apparatur vor fremder Strahlung.

III. Eichung und Prüfung der Apparatur.

Thermoelement: Die Kürze des Konst.-Drahtes und die Art seiner Befestigung bedingten eine besondere Form der Eichung. Zwei dicht nebeneinander gestellte Vakuummantelgefäße waren mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt. Die Platten, an denen in der vorhin beschriebenen Weise das Thermoelement festgelötet war, wurden mit ihren Stielen an den Gefäßen von zwei Thermometern (in 0,2° C geteilt) befestigt durch loses Umwickeln mit Bindfaden und mit den Thermometern in die Vakuummantelgefäße gehängt. Die Änderung der Temperatur des

einen Bades geschah in der Weise, daß ein Teil des Wassers abgehebert und durch entsprechend temperiertes unter Umrühren ersetzt wurde.

Manometer: Drei McLeod-Manometer von verschiedener Herkunft und Eichung waren nebeneinander an der Apparatur angeschmolzen. Es zeigte sich Übereinstimmung bis auf 1 bis 1,5%. Zwei Manometer blieben während der Messungen zur gegenseitigen Kontrolle an der Apparatur.

Darauf wurde zunächst eine Probemessung ausgeführt und der zu dem maximalen Ausschlag bei einer Temperaturdifferenz der Platten von 13,4° C gehörige Druck festgestellt. Damit war die Empfindlichkeit bekannt.

Um den Einfluß der vom Heizstrom durchflossenen Teile der Leitung mit Ausnahme der Heizspirale festzustellen, wurde der Heizstrom so geführt, daß die Heizspirale nicht vom Heizstrom durchflossen wurde. Das geschah durch Verbinden des losgeschraubten Endes der Heizleitung (siehe Fig. 1) mit dem an der Heizspirale angelöteten Ende mittels eines kurzen Widerstandsdrahtes. Bei höchster Empfindlichkeit und gleicher Stromstärke zeigte sich zunächst kein außerhalb der Nullpunktsschwankungen liegender Ausschlag. Bei längerem Heizen wurde dann ein geringer Ausschlag bemerkt (einige Millimeter), der aber prozentual keinen Einfluß auf die folgenden Messungen haben konnte. Er rührt sicherlich daher, daß sich die Heizspirale durch Wärmeleitung ein wenig erwärmte.

Durch einen Vorversuch zeigte sich weiter, daß der Effekt proportional der Temperaturdifferenz der Platten war. Eine spätere Messung mit graphischer Darstellung bei der letzten Versuchsanordnung wird dies weiter ausführen (siehe Fig. 20).

IV.

a) Meßverfahren. Um die Radiometerwirkung für das Blättchen allein zu finden, wurde folgendermaßen verfahren: Es wurde zunächst eine Kurve (*a*) aufgenommen, welche die Abhängigkeit des Ausschlages vom Druck für das ganze System zeigte. Alsdann konnte man das Blättchen und ein entsprechendes Stückchen des Gegengewichtes abtrennen und eine neue Kurve (*b*) aufnehmen, die für den Systemrest gelten mußte. Die resultierende Kurve (*c*) ergab dann die Radiometerwirkung für das Blättchen allein.

Die eingangs geschilderte Form des Systems war für diese Methode am günstigsten, da nach Abtrennung des Blättchens nur ein zu vernach-

lässigendes neues Stück, nämlich 0,3 mm Schnitt, hinzukam und durch gleichzeitige Abtrennung des vorher ausgewogenen Gegengewichts keine Verschiebung der früheren Lage des Systems eintreten konnte. Um eine Kontrolle zu haben, wurde hinter der vertikalen Achse des Systems ein kleiner Spiegel mit Millimeterskale in Höhe des planparallelen Fensters und mit diesem angenähert parallel seitwärts an dem Stabe St_2 befestigt und die Lage der Achse des Systems vor dem Auseinandernehmen der Apparatur auf 0,2 mm genau bestimmt. Durch die vorhin erwähnte Spiegelglasplatte hindurch konnte diese Bestimmung genügend genau vorgenommen werden. Wenn nötig, ließ sich nach dem Zusammensetzen durch die eingangs geschilderten Vorstellungsmöglichkeiten die frühere Lage wieder herstellen. Es wurden nun mehrere Meßreihen mit verschiedenen Systemen aufgenommen, wobei auch die Gasart variiert wurde. Dabei blieb die Temperaturdifferenz der Platten konstant (20 Skalenteile am Türmchengalvanometer = 13,4° C), und nur der Gasdruck p wurde verändert. Der Abstand der Platten betrug während der ersten Messungen 9,4 mm. Die Platten waren mit Hilfe einer dazwischengeschobenen, genau ausgemessenen Normalplatte parallel gerichtet.

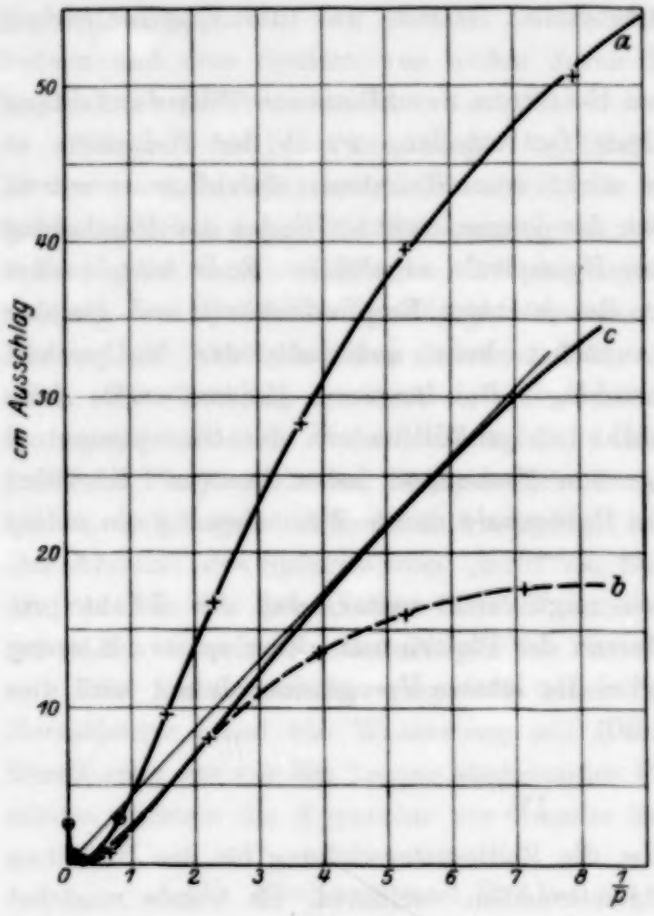


Fig. 2. Luft.
3,2 mm Blättchendurchmesser, p in Millimeter Hg.

b) Messungen an System 1 bis 3. System 1. Blättchen aus 0,02 mm Platinfolie; Durchmesser 3,2 mm. Abstand der Mitte des Blättchens von der Drehachse 20,8 mm; Trägheitsmoment des Systems 0,0372 $cm^2 g$; einfache Schwingungsdauer 1,263 sec; Direktionskraft des

Quarzfadens 0,229 $cm^2\,g\,sec^{-2}$ für die Einheit des Winkels im Bogenmaß: Skalenabstand 185 cm.

Die Ergebnisse der Messung in Luft sind aus Fig. 2 zu ersehen, in Wasserstoff aus Fig. 3. Die resultierende Kurve c zeigt angenäherte Proportionalität mit $1/p$ im Gebiet um $\frac{1}{p} = 5$ für Luft und $\frac{1}{p} = 1{,}5$ für Wasserstoff.

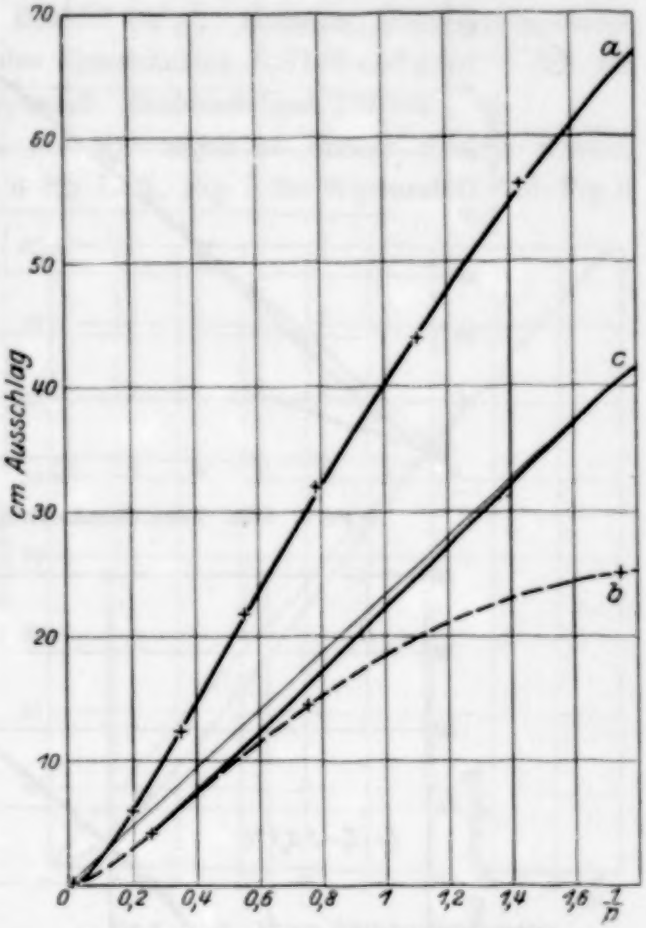


Fig. 3. Wasserstoff. 3,2 mm Blättchendurchmesser.

Eine eingehendere Diskussion der Kurvenform wird später gegeben werden.

Die a-Kurve für Luft zeigt unmittelbar am Koordinatenanfangspunkt einen starken Anstieg, eine Folge des aufsteigenden warmen Luftstromes bei nicht genau vertikaler Stellung des Blättchens (Schwereeffekt erster Art). Dieser Anstieg ist bei vielen folgenden Kurven nicht wiedergegeben, d. h. es sind keine besonderen Messungen bei Atmosphärendruck gemacht worden, weil die Erscheinung unwesentlich ist. Bei manchen Kurven ist der Schwereeffekt nicht vorhanden.

Bei Wasserstoff ist der Schwereeffekt kaum zu merken entsprechend der geringen Dichte.

System 2. Blättchen aus 0,01 mm Platinfolie; Durchmesser 7 mm. Abstand der Mitte des Blättchens von der Drehachse 9,3 mm; Trägheitsmoment des Systems 0,0145 $cm^2\,g$; Direktionskraft des Quarzfadens 0,297 $cm^2\,g\,sec^{-2}$ für die Einheit des Winkels im Bogenmaß; einfache Schwingungsdauer 0,695 sec; Skalenabstand 180 cm.

Fig. 4 bringt die Messungen für Luft entsprechend Kurve *c* von Fig. 2. Es sind vier aufeinanderfolgende Messungen gemacht worden,

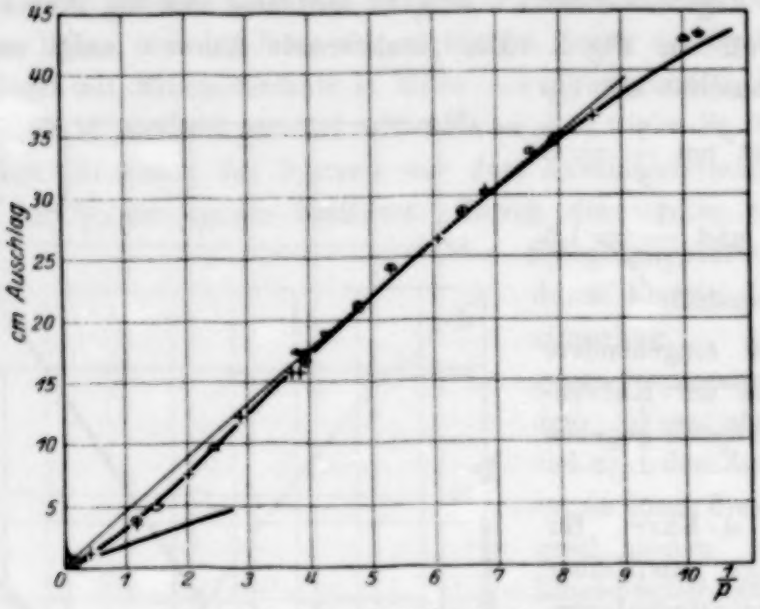


Fig. 4. Luft. 7 mm Blättchendurchmesser.

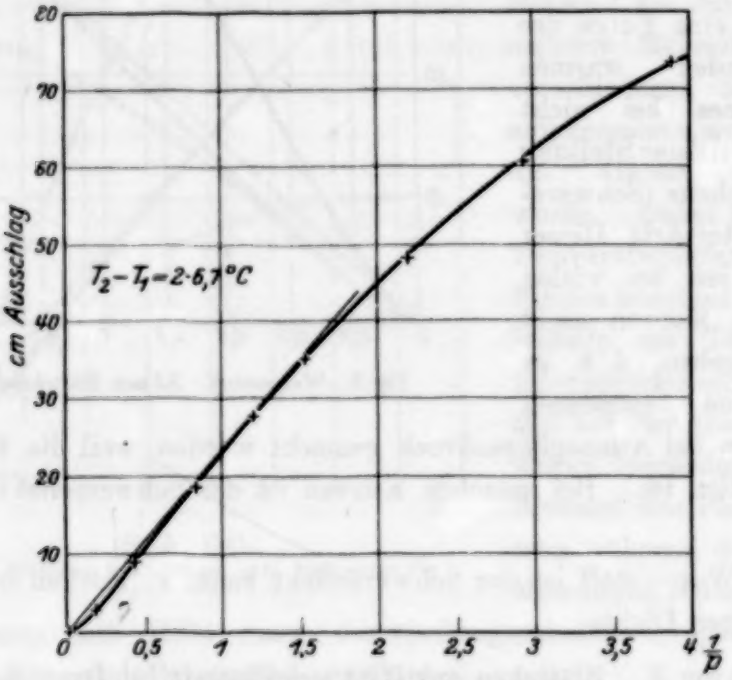


Fig. 5. Wasserstoff. 7 mm Blättchendurchmesser.

um die Reproduzierbarkeit der Versuche darzustellen (+ ⊕ ⏃ ⍜). Die oberen Meßpunkte liegen ein wenig zu hoch, weil die Temperaturdifferenz der Platten bei kleinen Drucken ein wenig angestiegen war. Dies ist

durch entsprechendes Tieferlegen des oberen Teiles der Kurve berücksichtigt. Der Schwereeffekt ist wieder angedeutet. Fig. 5 gibt die Kurve für Wasserstoff wieder.

System 3. Blättchen aus 0,01 mm Platinfolie; Durchmesser 10 mm. Abstand der Mitte des Blättchens von der Drehachse 9,75 mm; Trägheitsmoment des Systems 0,0337 $cm^2 g$; einfache Schwingungsdauer 1,025 sec; Direktionskraft des Quarzfadens 0,3145 $cm^2 g\,sec^{-2}$ für die Einheit des Winkels im Bogenmaß; Skalenabstand 180 cm.

Die Fig. 6 bis 8 geben die Messungen an diesem System wieder, und zwar nur Kurve c; Fig. 6 für Luft, Fig. 7 für Wasserstoff und Fig. 8 für Argon. Man sieht, daß die Kurvenform für das einatomige Gas Argon nicht wesentlich anders ist als die von Luft. Die Aufnahme der Argonkurve geschah mit einem anderen Quarzfaden, für den die Bestimmung der Direktionskraft nicht ausgeführt werden konnte. Die Kurve ist nur wiedergegeben, um ihre Form zu diskutieren.

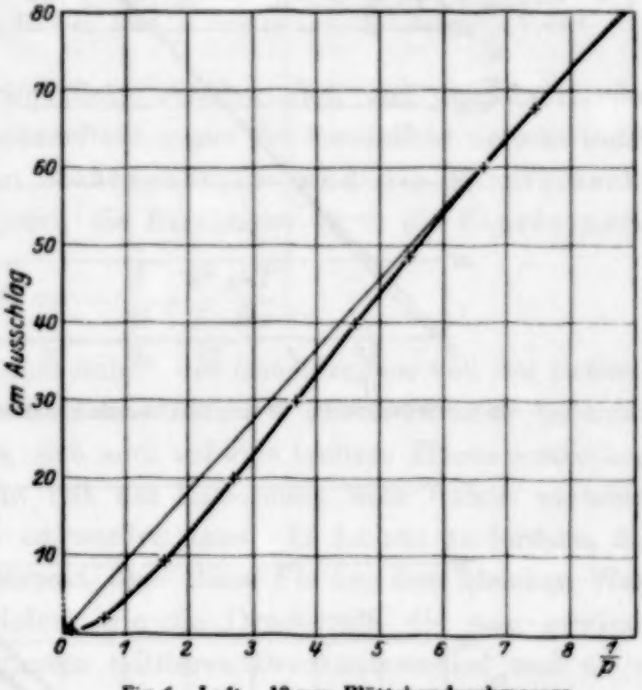


Fig. 6. Luft. 10 mm Blättchendurchmesser.

c) Auswertung der vorstehenden Messungen an System 1 bis 3. Die Auswertung findet sich in den ersten drei Reihen der Tabelle 1. Man sieht aus den beobachteten Werten der letzten Spalte, daß die Zunahme des Effekts nicht einheitlich ist mit Bezug auf die Zunahme von r (Rand) oder r^2 (Fläche). Vergleicht man die beobachteten Werte für das mittlere (2) Blättchen mit denen für das größte (3) Blättchen, so ist ein fast ausschließliches Anwachsen mit der Fläche festzustellen, während in dem Verhältnis der Werte für das kleine (1) und mittlere (2) Blättchen ein deutlicher Einfluß des Randes sich bemerkbar macht in dem Sinne, daß Fläche und Rand hier in annähernd gleichem Maße an der Zunahme beteiligt sind. Noch deutlicher tritt der Einfluß des Randes hervor, wenn man die Werte für das kleine (1) und größte (3) Blättchen mit-

einander vergleicht. Denkt man sich die Messungen nach der Seite großer Blättchen einerseits und nach der Seite kleiner Blättchen andererseits fortgesetzt, so kann man annehmen, daß bei großen Flächen der

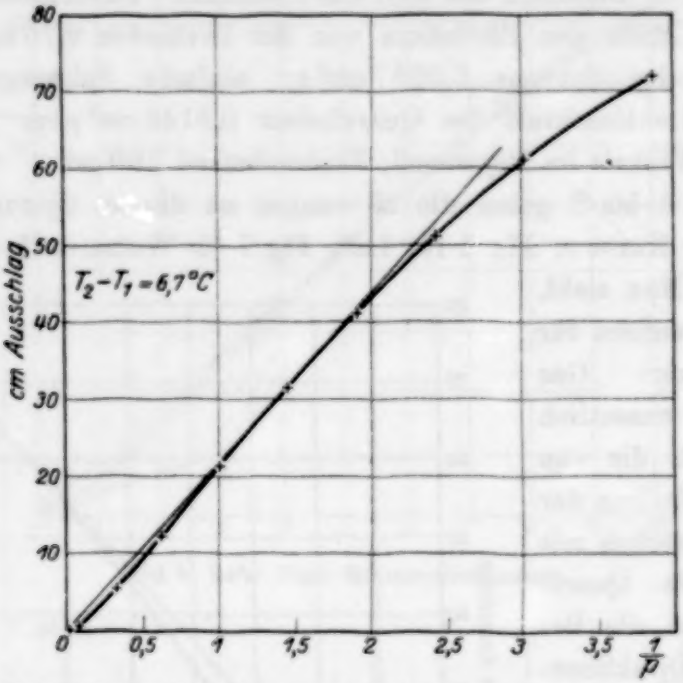


Fig. 7. Wasserstoff. 10 mm Blättchendurchmesser. $T_2 - T_1 = 6{,}7°$ C.

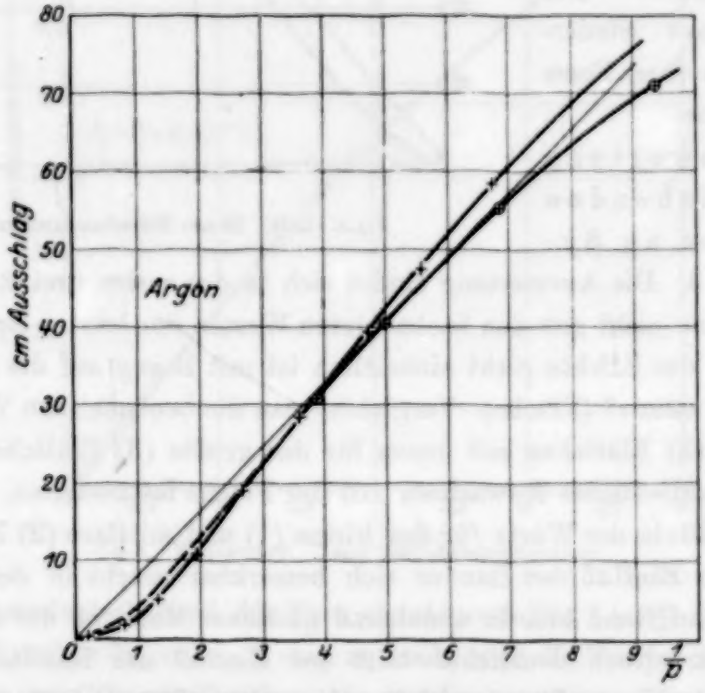


Fig. 8. Argon. 10 mm Blättchendurchmesser.

Tabelle 1. Plattenabstand 0,94 cm; $T_2 - T_1 = 13{,}4^0$ C.

Blättchen-Nr.	Blättchen: Radius r in cm	Blättchen: r^2 in cm^2	Mittlerer Kraftarm cm	Skalenabstand cm	Halber Ausschlag (cm) in Luft für $\frac{1}{p} = 5$: aus graphischer Darstellung	Halber Ausschlag (cm) in Luft für $\frac{1}{p} = 5$: umgerechnet auf Kraftarm 1	Halber Ausschlag (cm) in H_2 für $\frac{1}{p} = 1{,}5$: aus graphischer Darstellung	Halber Ausschlag (cm) in H_2 für $\frac{1}{p} = 1{,}5$: umgerechnet auf Kraftarm 1	Das auf den Quarzfaden ausgeübte Drehmoment bei 1 cm halben Ausschlags	Drehmoment, beobachtet für Luft	Drehmoment, beobachtet für H_2
1	0,16	0,0256	2,08	186	11	5,3	17,5	8,4	0,001 237	0,006 56	0,0104
2	0,35	0,1225	0,93	180	11	11,8	17,5	18,8	0,001 65	0,019 5	0,0311
3	0,5	0,25	0,975	180	22	22,5	33	33,8	0,001 745	0,039 3	0,0591
1	0,16	0,0256	1,95	187	6,8	3,5	—	—	0,001 54	0,005 4	—
2	0,35	0.1225	1,078	187	13,25	12,3	—	—	0,001 54	0,019	—

Randeffekt gegen den Flächeneffekt verschwindet, und umgekehrt, daß bei kleinen Flächen der Flächeneffekt gegen den Randeffekt verschwindet.

d) Die vorliegenden Meßergebnisse und die Einsteinsche Theorie. Wir versuchen jetzt, die Ergebnisse durch die Einsteinsche Endformel

$$K = -\frac{1}{2} p \frac{\lambda^2}{T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

darzustellen, die für die Längeneinheit des Randstreifens von der Breite λ Gültigkeit haben soll und die Druckkraft auf diesen Streifen bedeutet. Die Druckungleichheit kann sich auch auf eine breitere Fläche erstrecken, wobei allgemeiner auch ein mit der Entfernung vom Rande variabler Druckunterschied angenommen werden kann. Es ist nur zu fordern, daß das Integral der Kraft, erstreckt über diese Fläche, den gleichen Wert für die Radiometerkraft liefert wie die Druckkraft, die man gewinnt, wenn man mit einem konstanten mittleren Druckunterschied und einem Randstreifen von der Breite λ rechnet.

Die Einsteinsche Formel kann auf die Form gebracht werden:

$$K = -\frac{1}{2} \frac{c}{pT} \frac{\partial T}{\partial x},$$

da $p\lambda$ und damit $(p\lambda)^2$ für jedes Gas Konstanten sind, von welchen wir die letztere mit c bezeichnen wollen. Die Einsteinsche Formel liefert für die auf die Längeneinheit des Randstreifens ausgeübte Druckkraft die Werte:

für Luft von $p = 0{,}2$ mm Hg, $\left(\frac{1}{p} = 5\right) \cdots 3{,}35 \cdot 10^{-3}$ cm g sec^{-2},

für H_2 von $p = 0{,}66$ mm Hg, $\left(\frac{1}{p} = 1{,}5\right) \cdots 3{,}38 \cdot 10^{-3}$ cm g sec^{-2}.

Aus dieser Kraft erhält man, wie bekannt, mit dem Hebelarm 1 numerisch denselben Wert als Drehmoment — Dimension $cm^2\,g\,sec^{-2}$.

Der Rechnung sind folgende Werte zugrunde gelegt:

$$T = 300,$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{0{,}94} = \frac{13{,}4}{0{,}94} = 14{,}2,$$

c hat für Luft den Wert 38,2, wobei $\lambda = 0{,}608 \cdot 10^{-5}$ cm* bei 0° C und norm. Atm.; für H_2 den Wert 129,5, wobei $\lambda = 1{,}123 \cdot 10^{-5}$ cm* bei 0° C und norm. Atm.

Durch Korrektion von λ auf Persistenz der Geschwindigkeit wird λ um 25,5 % größer und c um 57,5 %. An Stelle von $(p\lambda)^2$ tritt dann $\left(p \cdot \frac{\lambda}{1 - \frac{\Theta}{2}}\right)^2$, wobei $\Theta = 0{,}406$ der Jeanssche Persistenzkoeffizient** ist. Die Bedeutung der Persistenz der Geschwindigkeit ist die, daß ein Molekül im Mittel seine Richtung über eine längere Strecke als die normale freie Weglänge beibehält. Diese Korrektion muß bei den Transporterscheinungen in Gasen (Transport von Bewegungsgröße, Wärmeleitung, Diffusion) vorgenommen werden, um zu einer Übereinstimmung der Theorien mit dem Experiment zu kommen. Die Rechnungen sind zunächst mit den oben angegebenen, nicht auf Persistenz korrigierten Werten von c durchgeführt.

Eine Korrektion von λ auf 300° absolut wurde nicht vorgenommen, weil sie von derselben Größenordnung ist wie die Vereinfachungen, die Einstein seiner Ableitung zugrunde legt. λ würde um 3 % größer werden, dementsprechend λ^2 um 6 %.

Ein Vergleich des nach der Einsteinschen Formel berechneten Wertes mit dem beobachteten Wert für das kleine Blättchen 1, dessen Rand fast genau gleich der Längeneinheit ist, zeigt schon genügende Übereinstimmung in der Größenordnung (für Luft die Hälfte, für H_2 ein Drittel). Nach größeren Flächen zu wird die Abweichung beträchtlich, eine Folge des Flächeneffekts.

Es ist auch zu bedenken, daß eine Kreisfläche von allen ebenen Flächen mit gleichem Rande die größte Fläche besitzt. Für schmale

---

* Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 119.

** I. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase, übersetzt von R. Fürth, Braunschweig 1926. Allgemeines über Persistenz, S. 313—340; Spezielles unter Viskosität, S. 349—350.

reckteckige Streifen wird sich eine bessere Übereinstimmung auch für große Flächen ergeben.

Für die Übereinstimmung, bei der es sich um den absoluten Wert des Radiometereffekts handelt, ist eine Fehlergrenze von 10 bis 15 % anzusetzen, da hier sowohl die Meßfehler der bei den einzelnen Systemen angegebenen Daten eingehen wie auch die Meßfehler der Werte von p und $\frac{dT}{dx}$ (Temperaturmessung und Messung des Plattenabstandes), die der Berechnung nach der Einsteinschen Formel zugrunde liegen.

V. Eine mögliche Ursache des Flächeneffekts.

Ein Flächeneffekt kann entstehen durch eine materielle Strömung von der warmen nach der kalten Platte. Eine solche kann sich dann ausbilden, wenn an der Heizplatte ein Temperaturgefälle von der Mitte zum Rande vorhanden ist. Das war bei der Anordnung der Heizspirale nicht ausgeschlossen. Es wurden darum die Enden zweier Konstantandrähte am Rande und in der Mitte der Heizplatte angelötet, so daß dadurch ein Thermoelement Konstantan–Messing–Konstantan entstand. Es zeigte sich, daß bei Atmosphärendruck, also im ungünstigsten Falle, bei einem Heizstrom, der einer Temperaturdifferenz von 13,4° C entsprach, eine Temperaturdifferenz an der Heizplatte von ungefähr 0,15° C vorhanden war. Durch Erhitzen des Stiels, an dem die Heizplatte saß, mit einer kleinen Gasflamme ließ sich die Temperaturdifferenz auf etwa 1° C erhöhen.

Die auf diese Weise entstehende Strömung könnte dann den Flächeneffekt erklären. Umgekehrt muß ein Temperaturgefälle vom Rande zur Mitte eine entgegengesetzte Strömung herbeiführen, den Radiometereffekt also wesentlich verkleinern.

Um den Einfluß dieser möglichen Strömungen zu untersuchen, wurde folgende Änderung an der Heizplatte vorgenommen (siehe Fig. 1b). Am Stiel und am verlängerten äußeren Rande der Platte sind Vertiefungen eingedreht, in die der Heizdraht isoliert eingebettet ist. Über die Heizwicklung sind gut anschließende Ringe geschoben. Stiel und Platte sind miteinander vernietet. Heizplatte und Gegenplatte waren aus Kupfer, die Innenflächen poliert.

Für die späteren Versuche, bei denen es wie früher auf möglichste Konstanz der Temperatur auf der Heizplatte ankommt, kann durch gleichzeitiges Heizen von innen und außen und entsprechendes Abgleichen der Heizströme die gewünschte konstante Temperatur erreicht werden.

Das Verfahren ist auch für größere Platten geeignet und kann noch verfeinert werden durch eine mit dem Radius veränderliche Wandstärke.

Durch Anlöten zweier Konstantandrähte in der oben beschriebenen Weise wurde geprüft, wie die Temperaturverteilung auf der Heizplatte war. Bei Innenheizung war eine Temperaturdifferenz von weniger als 0,01° C

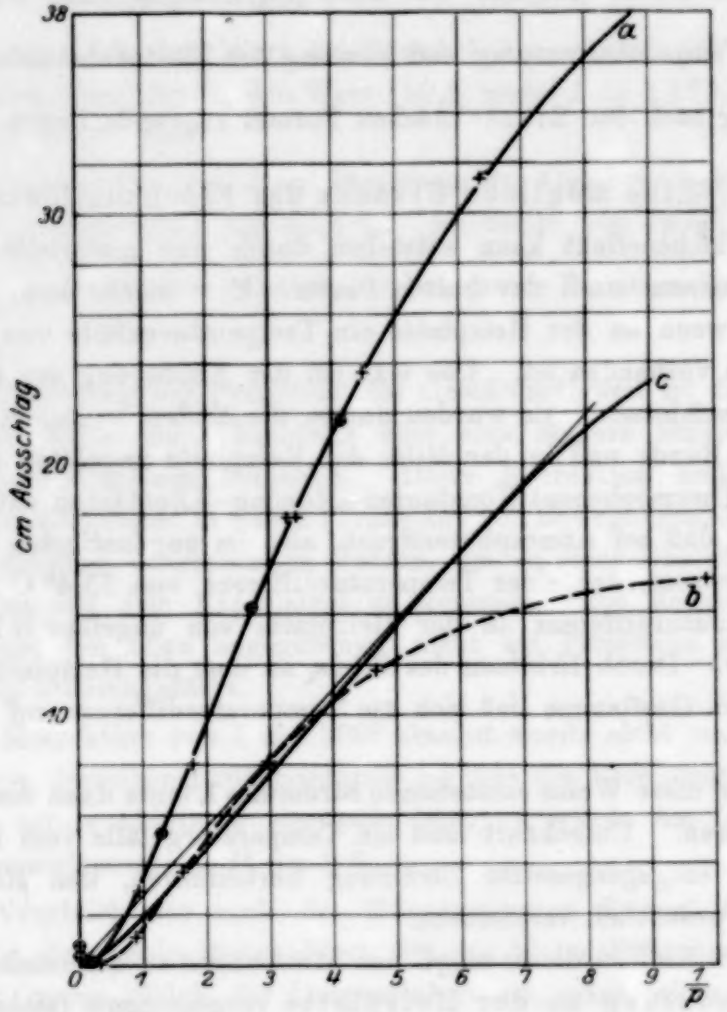


Fig. 9. Luft (bei veränderter Heizvorrichtung). 3,2 mm Blättchendurchmesser.

festzustellen, während bei Außenheizung keine Temperaturdifferenz festzustellen war und, wenn überhaupt vorhanden, bedeutend kleiner als 0,01° C ist. Die letztere Art der Heizung wurde daher für die kommenden Versuche gewählt.

Messungen bei veränderter Heizvorrichtung. Fig. 9 zeigt die mit dieser Anordnung beobachteten Werte für Luft für das kleinste Blättchen und Fig. 10 für das mittlere Blättchen. Die Auswertung

findet sich in Reihe 4 und 5 der Tabelle 1, wo auch die Konstanten der beiden verwendeten Systeme angegeben sind.

Man sieht, daß die Absolutwerte etwas kleiner geworden sind, doch nicht in gleichem Maße bei beiden Blättchen. Der Unterschied gegen die früheren Messungen ist nicht größer als die Fehler des Verfahrens. Kommt man auf die frühere Heizvorrichtung mit der ebenen Heizspirale zurück, so muß man annehmen, daß die Temperaturdifferenz hauptsächlich am Rande vorhanden war, nach der Mitte zu die Temperatur als

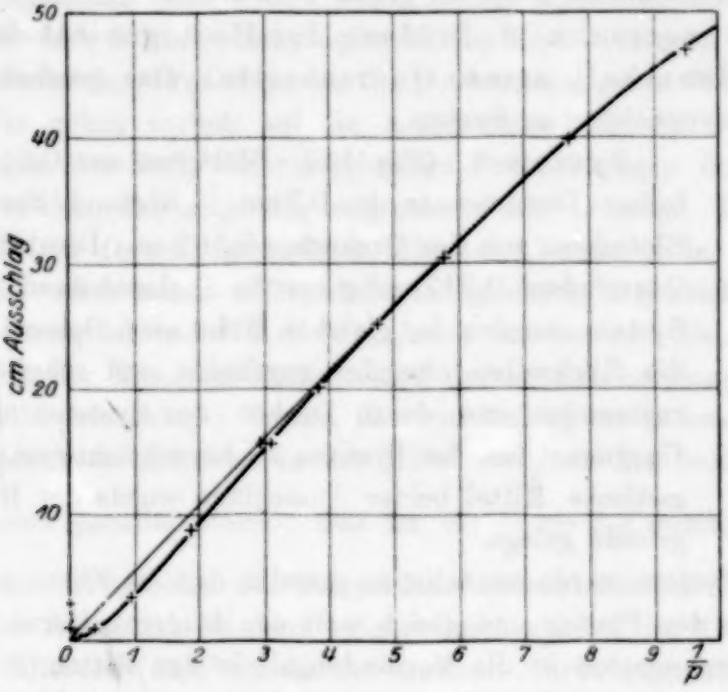


Fig. 10. Luft (bei veränderter Heizvorrichtung). 7 mm Blättchendurchmesser.

konstant anzusehen ist, oder daß die durch Temperaturunterschiede auf der Heizplatte hervorgerufenen Strömungen einen verschwindenden Einfluß auf das Radiometerblättchen ausüben. In dieser Weise ist die Flächenwirkung also nicht zu erklären.

VI. Versuche, die Flächenkraft und Randkraft voneinander zu trennen.

a) Allgemeines Verfahren. Das kann man mit Systemen versuchen, die entsprechend angeordnete Ränder und Flächen zu beiden Seiten der Drehachse haben. Um die Flächenkraft auszuschalten, wurden Systeme hergestellt, die nach beiden Seiten gleichwertige Flächen, aber verschiedenen Rand hatten, und umgekehrt bei der Untersuchung der

Flächenkraft allein Systeme, die nach beiden Seiten gleichwertige Ränder, aber verschiedene Flächen hatten. Wir wollen diese Systeme im folgenden Kompensationssysteme K nennen. Es mußten nun beide Seiten des Systems im Wärmestrom liegen. Deswegen wurde der Durchmesser der Platten, zwischen denen der Wärmestrom überging, durch Auflöten (Silberlot) von Kupferscheiben (Dicke 2 mm) auf 4,6 cm erhöht (früher 2,8 cm).

Bei den folgenden Messungen betrug der Abstand der beiden Platten durchschnittlich 0,5 cm gegen 1 cm früher.

b) Vorversuche. 1. Prüfung der Homogenität des Wärmestromes innerhalb seines Querschnitts. Das geschah mit einem möglichst symmetrischen System.

Fig. 11. System 4 (zur Prüfung der Homogenität des Wärmestromes).

System 4. (Fig. 11.) Blättchen aus 0,01 mm Platinfolie; Durchmesser je 0,7 cm. Abstand der Mitte des Blättchens von der Drehachse 0,562 cm; Direktionskraft des Quarzfadens 0,217 cm^2 g sec^{-2}; Skalenabstand 185 cm. Am System wurden in gleicher Höhe zwei Spiegel angebracht, die Rückseiten einander zugekehrt und möglichst parallel zueinander, um durch Drehen des Systems um 180° die Unsymmetrien des Systems zu berücksichtigen. Das arithmetische Mittel beider Ausschläge wurde der Rechnung zugrunde gelegt.

Das System wurde zunächst so gestellt, daß die Ebene der Blättchen parallel zu den Platten und gleich weit von beiden entfernt war, außerdem die Systemachse in die Verbindungslinie der Mitten beider Platten fiel. Der Ausschlag war bei maximaler Empfindlichkeit 0,4 cm, auch nachdem die Blättchen ihre Stellung vertauscht hatten, und in beiden Stellungen nach derselben Systemseite, eine Folge der nicht völligen Symmetrie. Das Bild änderte sich nicht, wenn die Blättchen in ihrer Ebene nach dem Rande des von Platten eingeschlossenen Raumes verschoben wurden, ein Zeichen, daß der Wärmestrom und die radiometrische Wirkung in dieser Ebene konstant waren.

2. Schiefstellung des Systems und Folgerungen daraus. Eine Änderung trat ein, wenn das System so gedreht wurde, daß die Blättchenebene mehr oder weniger schief zu der Ebene der Platten stand. Es zeigte sich dann, daß eine erhebliche Kraft vorhanden war, welche die nächstliegenden Teile des Systems den Platten näherte und mit Annäherung der Blättchen sehr stark zunahm. Eine Deutung dieser Erscheinung wird durch die Versuche bei variablem Abstand des Blätt-

chens von den Platten gegeben werden (s. Fig. 22 und 23). Es sind hierüber eine Reihe von Beobachtungen angestellt worden, die hier im einzelnen nicht wiedergegeben werden sollen, da bei den folgenden Messungen eine Schiefstellung möglichst vermieden wird. Diese Erscheinung läßt sich nicht durch eine elektrische Aufladung des Systems, das gut isoliert an einem Quarzfaden aufgehängt ist, erklären, da eine Kurve, welche bei Anwesenheit von radioaktiver Substanz aufgenommen wurde, denselben Verlauf und dieselben Absolutwerte ergab wie ohne radioaktive Substanz.

Die bei einer Schiefstellung auftretenden Erscheinungen bieten aber die Möglichkeit, eine Ergänzung zu den vorhergegangenen Messungen zu geben. Wir gehen zurück auf die Argonkurve (Fig. 8). Die Kurve ist vom Typus der Luft, die vorstehenden Beobachtungen für Luft also auf sie anwendbar, und zeigt die besprochene Abweichung. Daneben ist noch eine Kurve (⊕ ⊕ ⊕) gezeichnet, die bei Abszisse 4 in die andere übergeht und nach unten extrapoliert ist (gestrichelt gezeichnet). Die Kurve ist durch folgendes Meßverfahren entstanden: Es wurde bei variablem $1/p$ der Temperaturunterschied der Platten so eingestellt, daß immer derselbe Ausschlag entstand, der von Anfang an so bemessen war, daß das Radiometerblättchen in der Mitte zwischen den beiden Platten und mit ihnen parallel stand. Das ist bis $\frac{1}{p} = 3{,}9$ durchgeführt bei entsprechender Steigerung des Temperaturunterschiedes der Platten auf 18,2° C. Der Ausschlag ist dann umgerechnet worden auf die konstante Temperaturdifferenz (13,4° C), die der anderen Kurve zugrunde lag.

Man sieht, daß die so entstandene Kurve hinsichtlich der Proportionalität des Ausschlags mit $1/p$ besser ist, ohne indessen eine Gerade zu ergeben.

Dies Verfahren läßt sich leider nicht bis zum Nullpunkt durchführen, da zu große Temperaturdifferenzen erforderlich sind, die wesentlich schwerere Fehler nach sich ziehen, vor allem eine ungleichmäßige Erwärmung der Glaswände und daraus folgende Strömungen durch thermische Gleitung.

Die Korrektion wegen einer schiefen Stellung des Systems ist überall dort beträchtlich, wo mit großen Ausschlägen (zum Teil 75 cm) oder großem Hebelarm gearbeitet worden ist in Gasen vom Typus der Luft. Beispiele hierfür finden sich in den Kurven der ersten Versuchsanordnung. Es sei hier noch bemerkt, daß bei Wasserstoff die eine Schiefstellung begleitenden Erscheinungen bedeutend schwächer auftreten.

Hiervon zu trennen ist die Korrektion auf Bogen für große Ausschläge, die bei allen Kurven vorgenommen wurde.

An den berechneten Werten ändert sich wenig, da den Berechnungen der Wert für $\frac{1}{p} = 5$ zugrunde gelegt worden ist, dem die parallele Stellung des Blättchens in der Mitte der Platten entsprach.

Prinzipiell kann man durch nachstehend beschriebene Meßmethode eine Schiefstellung des Systems vermeiden. Der obere Schliff wird außen mit einem vertikalen Spiegel versehen und durch einen zweiten Lichtzeiger auf einer zweiten Skale ein Punkt bestimmt, der dem Nullpunkt des Lichtzeigers des beweglichen Systems zugeordnet ist. Die Ausschläge des beweglichen Lichtzeigers werden dann durch Drehen des oberen Schliffes zu Null gemacht, wobei ein entsprechender Ausschlag am oberen Lichtzeiger auftritt. Die obere Skale ist mit Hilfe der unteren zu eichen.

Fig. 12. Kompensationssystem 1, $^4/_{10}$ natürlicher Größe.

Diese Methode erfordert einen durchaus festen Einbau der Innenteile in der Glasröhre wegen der Drehung des Schliffes, außerdem eine Feinverstellung des Schliffes, und konnte darum bei dieser Apparatur keine genauen Werte ergeben. Diese Methode wurde nach einigen Vorversuchen nicht weiter ausgebaut.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß es zweckmäßig ist, mit kleinen Ausschlägen zu arbeiten und dabei so zu verfahren, daß bei halbem Maximalausschlag die Blättchenebene möglichst genau parallel zu den Plattenebenen steht und auch möglichst gleichen Abstand von ihnen hat.

c) Versuche mit Systemen von beiderseits ungleichem Rand und gleicher Fläche. System K 1. Fig. 12 zeigt das zunächst verwendete Blättchen in $^4/_{10}$ natürlicher Größe. Der Unterschied gegen die früheren Systeme besteht vor allem darin, daß das Blättchen eine zusammenhängende Fläche darstellt. Es hat eine andere geometrische Form. In gleichem Abstand von der Drehachse sind gleiche Querschnitte vorhanden, also sowohl die Flächen wie die Flächenmomente beiderseitig gleich. Der wirksame Rand sind die beiden horizontalen Begrenzungen des Blättchens.

Direktionskraft des Fadens (durch Zusatzträgheitsmoment bestimmt) 0,2325 Dyn . cm. Skalenabstand 187 cm. Es ist nicht leicht, so große Flächen eben herzustellen. Sie werden angenähert eben, wenn man sie zwischen heiße Platten legt und langsam abkühlen läßt.

Die Messungen sind durchgeführt bei Plattenabstand 0,53 cm und einer Temperaturdifferenz von 3,3° C.

Der Ausschlag erfolgt nach der Seite des überwiegenden Randes. Fig. 13 gibt die Messungen für Luft wieder. Es sind zwei Kurven aufgenommen worden, *a* und *b*. *a* und *b* unterscheiden sich so, daß die eine Kurve aus der anderen durch Drehung des Systems um 180° hervorgeht, wobei die rechte Hälfte in die Stellung der linken übergeht, und umgekehrt. Damit sind gleichzeitig Vorder- und Rückfläche des Blättchens in bezug auf die beiden Platten vertauscht. Bemerkenswert ist hier noch, daß der Schwereeffekt (gestrichelt gezeichnet) sein Vorzeichen wechselt bei einer Drehung des Systems um 180°, ein Beweis für die Richtigkeit seiner Deutung.

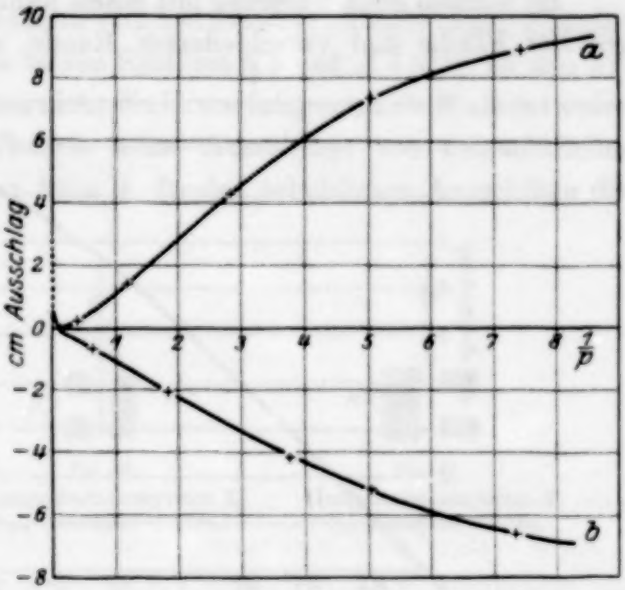


Fig. 13. Kompensationssystem 1. Luft.

Wie man sieht, sind die beiden Kurven nicht symmetrisch in bezug auf die $1/p$-Achse. Eine Schiefstellung muß sich bei diesem System von einer Breite von 3 cm und einem Plattenabstand von 0,53 cm natürlich sehr stark bemerkbar machen. Doch können auch andere Gründe hier mitspielen, vor allen Dingen ein Ausbiegen des Randes nach der einen Seite, da die Ränder durch Schneiden mit der Scheere von der einen Seite aus entstanden sind, und geringe Verbiegungen der Blättchenfläche, die Temperaturunterschiede und damit Strömungen am Blättchen durch thermische Gleitung im Gefolge haben. Wir sehen das Mittel aus beiden Kurven als wahrscheinlich an und verwenden für $\frac{1}{p} = 5$ einen Ausschlag von 6,3 cm.

Die Berechnung nach der Einsteinschen Formel gibt für

den überwiegenden Rand für $\frac{1}{p} = 5$ den Wert . . . 0,002 97 Dyn . cm,

das Experiment bei 3,15 cm halben Ausschlags . . . 0,003 9 Dyn . cm.

Für andere Werte von $1/p$ ist die Berechnung, wie überall im vorhergehenden, nicht durchgeführt aus später zu erörternden Gründen. Fig. 14 gibt die Messung für H_2 wieder.

Die Berechnung nach der Einsteinschen Formel ergibt bei einer Temperaturdifferenz der Platten von 3,3° C für

$\frac{1}{p} = 1$ den Wert . . . . . 0,002 02 Dyn . cm,

das Experiment bei 3,2 cm halben Ausschlags . 0,003 89 Dyn . cm.

Es wurden noch Versuche mit einem ähnlichen System von beiderseits gleicher Fläche und verschiedenem Rande ausgeführt (Kompensations-

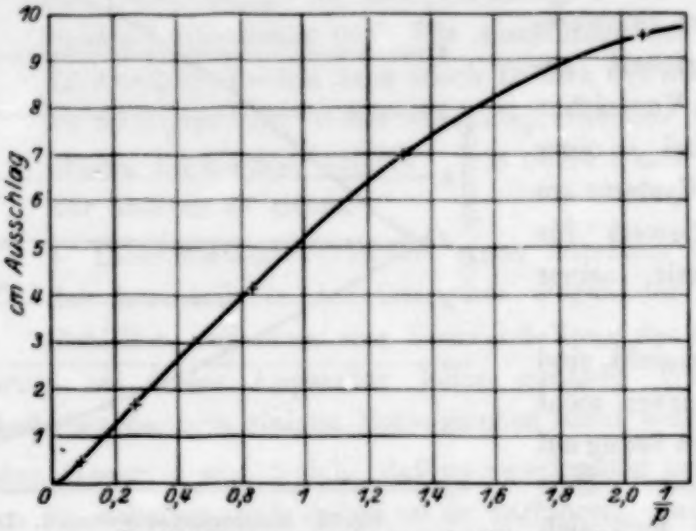


Fig. 14. Kompensationssystem 1. Wasserstoff.

system 2, Fig. 15, $^4/_{10}$ natürlicher Größe). Die Blättchenform ist aus der Figur zu ersehen. Die Werte sind innerhalb der bei diesen Versuchen unvermeidlichen Fehler dieselben, obgleich beide Systeme eine ganz verschiedene Form und eine verschiedene Zusammensetzung zeigen. Die Fehlergrenze ist bei den Kompensationssystemen entsprechend höher anzusetzen, da die Systeme zu beiden Seiten der Drehachse Radiometerblättchen tragen (etwa 25 %).

Man kann auch versuchen, zu einer Trennung beider Effekte durch Rechnung zu kommen, indem man die Messungen an den ersten drei Systemen aus Tabelle 1 dazu verwendet, den Effekt entsprechend dem Ansatz $K = a \cdot r + b \cdot r^2$ in einen Rand- und Flächeneffekt zu zerlegen. Man bestimmt z. B. die Konstanten a und b aus System 1 und 3 und sieht zu, ob die so bestimmten Konstanten für Blättchen 2 stimmen. Das trifft zu. Man findet folgendes Ergebnis: für Luft eine Randkraft, die mit der nach der

Einsteinschen Formel berechneten übereinstimmt; für H_2 eine Randkraft, die das 1,5fache der Einsteinschen Randkraft ist.

Das Experiment an den Blättchen mit gleicher Fläche und verschiedenem Rande lieferte die Beziehungen: für Luft das 1,3fache, für H_2 das 2fache des berechneten Wertes. Die Übereinstimmung kann als hinreichend gelten, da die den Flächeneffekt verursachenden Randströmungen von dem beiderseits nicht gleichwertigen Rande abhängen und ihren Einfluß erst bei bedeutend größerem Plattenabstand verlieren, was weiter unten näher ausgeführt werden wird.

d) Versuche mit Systemen von beiderseits ungleicher Fläche und gleichem Rande. Die beiden Systeme $K3$ und $K4$ (Fig. 16 und 17, $^4/_{10}$ natürlicher Größe) erfüllten nicht die Erwartungen insofern, als entweder nach der Einsteinschen Theorie keine Ausschläge von beträchtlicher Größe entstehen sollten, oder beim Auftreten erheblicher Ausschläge die

Fig. 15.
Kompensationssystem 2.
$^4/_{10}$ natürliche Größe.

Fig. 16.
Kompensationssystem 3,
$^4/_{10}$ natürliche Größe.

Fig. 17.
Kompensationssystem 4,
$^4/_{10}$ natürliche Größe.

größere Fläche maßgebend sein sollte auch bei hohen Drucken, entsprechend unseren Erfahrungen an den ersten Systemen.

Den Versuchsergebnissen beider Systeme ist gemeinsam, daß bei kleinen Drucken die Größe der Blättchenfläche ausschlaggebend ist, entsprechend der Knudsenschen Theorie. — Bei großen Drucken führen andere Blättchen- und Systemeigenschaften den Ausschlag herbei. Als Systemeigenschaft ist hier besonders zu erwähnen, daß die Massen an beiden Seiten des Systems nicht gleich sind, die geometrische Mitte des Systems also nicht genau in der Drehachse liegt. Welche Eigenschaften von System zu System maßgebend sind, läßt sich nicht entscheiden, da sie im allgemeinen nicht bekannt sind. Sie stellen sich als unerwünschte Beigaben bei der Konstruktion der Systeme ein, sind also die Eigenschaften, welche die wirklichen Systeme von den idealen unterscheiden.

Wesentlichen Einfluß werden unsymmetrische, mehr oder wenig große Abweichungen einzelner Systemteile (besonders der Blättchen) von der Isothermenfläche haben. Diese Abweichungen rufen Temperatur-

unterschiede und Wärmeleitungsvorgänge im System hervor, die dann bei hohen Drucken komplizierte Strömungen durch thermische Gleitung im Gefolge haben, wodurch auch die Randströmungen beeinflußt werden.

Auch bei den früheren Systemen sind diese Nebeneffekte anzunehmen. Sie treten bei einseitigen Systemen nicht in Erscheinung, weil sie im allgemeinen schwächer sind und vom Haupteffekt überlagert werden. Die Größe der Nebeneffekte an System $K3$ und $K4$ kann zur Abschätzung der Nebeneffekte bei den anderen Systemen dienen. Von den mannigfaltigen Versuchen soll nur eine typische Kurve (Fig. 18) wiedergegeben werden, die mit Kompensationssystem 4 aufgenommen wurde. Die Blättchen und Stäbchen dieses Systems waren zusammengeschweißt und bestanden aus Platin. Der Ausschlag erfolgt bei hohen Drucken nach der Seite

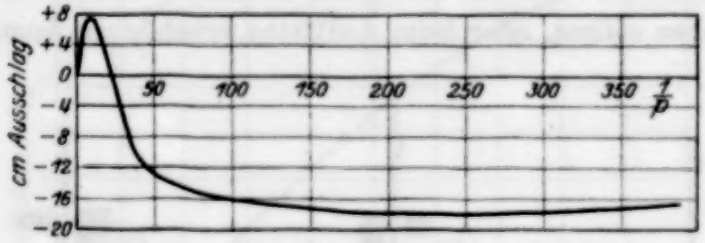


Fig. 18. Kompensationssystem 4. Luft.

der beiden kleineren Flächen. Im Gebiet kleiner Drucke, das nicht Gegenstand unserer Untersuchungen ist, treten die Knudsenschen Beziehungen immer mehr in den Vordergrund, d. h. der Effekt kehrt sich entsprechend dem Flächenverhältnis um, um dann bei ganz kleinen Drucken zu verschwinden.

Man sieht, daß die Kompensationssysteme nicht eine endgültige Lösung zu geben vermögen. Wir kehren darum zu einem der früheren Systeme (Tabelle 1) zurück, das möglichst auskompensiert wird und zu dem Zwecke ganz in den Wärmestrom gestellt werden muß.

VII. Das ganze System im Wärmestrom.

Wir müssen darauf achten, daß die Teile des Systems zu beiden Seiten der Drehachse, mit Ausnahme des Blättchens, sich radiometrisch kompensieren, außerdem die statischen Momente auf beiden Seiten gleich sind. Das kann man erreichen, indem man als Verlängerung des horizontalen Aluminiumstäbchens, welches Blättchen und Achse miteinander verbindet, ein Stäbchen von größerer Dichte (Platin), aber gleichem Radius und Länge wählt. Durch entsprechende Wahl des Radius und

der Länge beider Stäbchen läßt sich das immer erreichen, was sich durch eine einfache Rechnung zeigen läßt. Fig. 19 zeigt das System (System 5) in $^4/_{10}$ natürlicher Größe. Blättchendurchmesser 0,7 cm, Abstand der Mitte des Blättchens von der Drehachse 1,14 cm, Direktionskraft des Quarzfadens 0,2325 Dyn . cm, Skalenabstand 187 cm. Durch Verwendung eines Spiegelgalvanometers bei den folgenden Messungen konnte die Temperaturdifferenz beider Platten genauer bestimmt werden. Es entsprach einem Ausschlag von 1 cm eine Temperaturdifferenz von 0,212° C.

Fig. 20 zeigt den Radiometereffekt an diesem System in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz der Platten, also dem

Fig. 19.
System 5.
$^4/_{10}$ natürliche Größe.

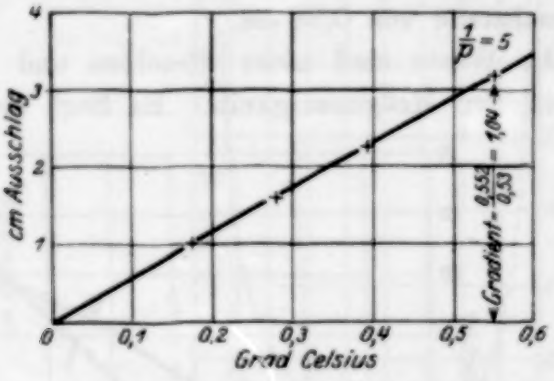


Fig. 20. System 5. Luft. Plattenabstand 0,53 cm.

Gradienten im freien Gase, bei einem konstanten Plattenabstand von 0,53 cm und konstantem Drucke $p = 0{,}2$ mm Hg. Die Proportionalität ist vollständig und kann als sichere Grundlage für die folgenden Messungen und Überlegungen dienen.

Die weiteren Versuche mit diesem System bei demselben Plattenabstand sind aus Fig. 21 zu ersehen. Kurve II stellt den Radiometereffekt in Abhängigkeit von $\frac{1}{p}$ dar in einem Intervall von $\frac{1}{p} = 0$ bis $\frac{1}{p} = 10$ (obere Abszissenteilung) bei einer Temperaturdifferenz der Platten von 1,42° C, also einem Gradienten $\frac{1{,}42}{0{,}53} = 2{,}68$; Kurve I in einem Intervall von $\frac{1}{p} = 0$ bis $\frac{1}{p} = 1{,}6$ (untere Abszissenteilung) bei einer Temperaturdifferenz der Platten von 7,53° C, also einem Gradienten 13,85.

Aus diesen beiden Kurven ist zu sehen, daß die Kurvenform der früheren durchaus ähnlich ist.

Um Anschluß an die früheren Messungen an Blättchen 2 (Tabelle 1) zu gewinnen, rechnen wir den beobachteten Wert aus Kurve Fig. 20 für $\frac{1}{p} = 5$ mit einem halben Ausschlag von 1,6 cm = 1,6 . 0,001 243 Dyn cm = 0,001 99 Dyn . cm bei einem Hebelarm von 1,14 cm und dem Gradienten $\frac{0{,}552}{0{,}53} = 1{,}04$ um auf Hebelarm 1 und den Gradienten $\frac{13{,}4}{0{,}94} = 14{,}2$. Es ergibt sich der Wert 0,025 Dyn . cm bei Plattenabstand 0,53 cm, während sich aus der früheren Tabelle 1 für dasselbe Blättchen ein Durchschnittswert von 0,0193 Dyn . cm ergibt bei einem Plattenabstand von 0,94 cm.

Die Werte sind nicht dieselben und liegen weit außerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Es liegt nahe, dafür den veränderten

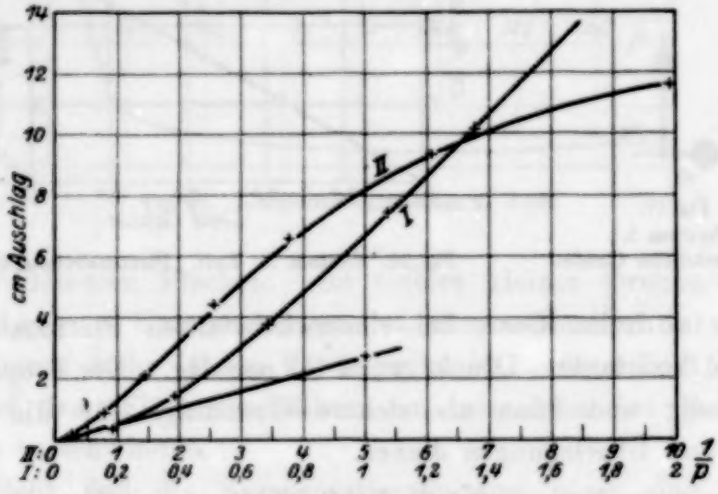


Fig. 21. System 5. Luft.

Plattenabstand verantwortlich zu machen, da die Radiometerwirkung bei demselben Plattenabstand sich als durchaus proportional dem Gradienten erwiesen hatte und ebenso der Wärmestrom in bezug auf seinen Querschnitt als homogen anzusehen ist. Die vorgenommene Rechnung müßte also gleiche Werte ergeben, falls nicht eine durch den veränderten Plattenabstand bedingte Sekundärwirkung vorhanden wäre. Wir untersuchen daher im folgenden den

VIII. Radiometereffekt in Abhängigkeit von dem Plattenabstand bei konstantem $1/p$

und werden sehen, daß wir zu einer wichtigen Beziehung kommen. Der Quarzfaden wurde stärker gewählt, um bei größeren Temperaturdifferenzen

der Platten mit kleineren Ausschlägen arbeiten zu können, die Direktionskraft nicht bestimmt, da Verhältnismessungen genügen, um die Abhängigkeit weiter zu verfolgen.

Gleichzeitig ist der Abstand des Blättchens von den Platten verändert worden, um auch diese Abhängigkeit zu ermitteln.

Der Plattenabstand betrug in dem einen Falle 0,75 cm (Fig. 22), in dem anderen Falle 1,78 cm (Fig. 23).

Die beiden graphischen Darstellungen (Fig. 22 und 23) zeigen ein Minimum nahe der Mitte des Abstandes beider Platten und können etwas aussagen über den eigentlich nicht zu erwartenden Effekt bei dem

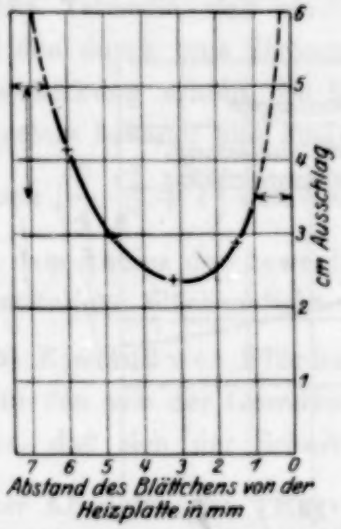


Fig. 22. Abhängigkeit des Radiometereffekts vom Blättchenabstand. $T_2 - T_1 = 6{,}12^0$ C; Gradient = 8,16. — Durch Umrechnung auf den Gradienten 10 ergibt sich für die Stellung des Blättchens in der Mitte zwischen den Grenzplatten ein Ausschlag von 3 cm.

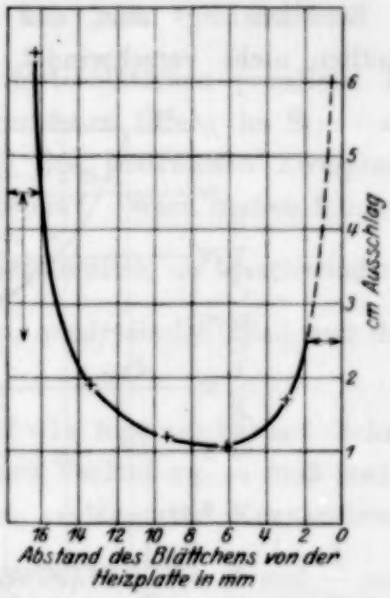


Fig. 23. Abhängigkeit des Radiometereffekts vom Blättchenabstand. $T_2 - T_1 = 10{,}27^0$ C; Gradient = 5,77. — Durch Umrechnung auf den Gradienten 10 ergibt sich für die Stellung des Blättchens in der Mitte zwischen den Grenzplatten ein Ausschlag von 2 cm.

durchaus symmetrischen System 4 bei einer Schiefstellung desselben. Vergleicht man die Radiometerwirkung aus Fig. 22 für die beiden Punkte 1 und 6,5 (1 mm Abstand sowohl des einen Systemblättchens von der kalten Platte als auch des anderen Blättchens desselben Systems von der warmen Platte) miteinander, so ergibt sich in den beiden Ausschlägen ein Unterschied von 1,5 cm, welcher ausreicht, eine Kraftwirkung im Sinne einer Anziehung durch die festen Platten zu erklären. Das gleiche gilt bei Fig. 23 für die Punkte 1,8 und 16 (2 cm Differenz der Ausschläge) und allgemein — wegen der Unsymmetrie der Kurve bezüglich der Mitte des Abstandes beider Platten — für Punkte gleichen

Abstandes beider Blättchen, da bei der Schiefstellung immer auf gleichen Abstand geachtet wurde. Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn die Achse des Systems der kalten oder warmen Platte näher rückt. Doch sind alle Kraftwirkungen leicht an Hand der graphischen Darstellungen zu begreifen.

Wir kehren jetzt zu unserer Untersuchung bei veränderlichem Plattenabstand zurück. Aus den in Fig. 22 und 23 untenstehend ausgeführten Rechnungen ergibt sich für die Stellung des Blättchens in der Mitte zwischen den Platten, daß sich der Effekt bei Plattenabstand 0,75 cm zu dem Effekt bei Plattenabstand 1,78 cm verhält wie 3 : 2.

Berücksichtigt man, daß der Radiometereffekt bei Plattenabstand unendlich nicht verschwindet, so ist damit, sowie der vorstehend an-

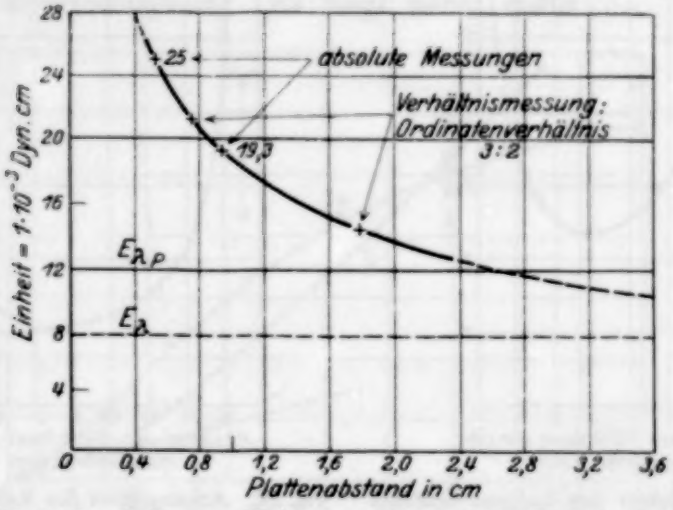


Fig. 24. Abhängigkeit des Radiometereffekts vom Abstand der Platten. E_λ ist berechnet mit normalem λ. $E_{\lambda P}$ ist berechnet mit λ, das auf Persistenz korrigiert ist.

gegebenen Beziehung und den Absolutwerten 0,025 Dyn . cm bei Plattenabstand 0,53 cm und 0,0193 Dyn . cm bei Plattenabstand 0,94 cm die Abhängigkeit bekannt. Die Abhängigkeit der Radiometerkraft von dem Plattenabstand ist in Fig. 24 graphisch dargestellt (die gestrichelten Stücke sind extrapoliert).

Die Gerade im Abstand 7,4 ist der nach der Einsteinschen Formel berechnete Wert, wenn man für λ die normale freie Weglänge setzt. Man sieht, daß die nach größerem Plattenabstand extrapolierte Kurve sich schon bei etwa 6 cm, einer Länge, die gleich dem Durchmesser des Versuchsrohres ist, bis auf die Fehlergrenze der mit normalem λ berechneten Einsteinschen Geraden nähert.

IX.

a) **Erklärung der Flächenwirkung.** Es liegt nach den letzten Ergebnissen nahe, den durch die Randströmung hervorgerufenen Flächeneffekt so zu erklären, daß die Strömung an der der warmen Platte zugekehrten Seite des Blättchens einen Überdruck normal zur Blättchenfläche und an der der kalten Platte zugekehrten Seite einen Unterdruck erzeugt, wenn der Plattenabstand endlich ist.

Die Beziehung dieser Strömung zur Einsteinschen Theorie ist die, daß sie die Reaktion auf die am Rande nicht vorhandene Druckgleichheit ist und bei unendlichem Plattenabstand keine Rückwirkung auf das Blättchen ausüben darf.

Die Tatsache, daß eine dem Radiometerblättchen parallele, feste Wand den durch eine Strömung hervorgerufenen Effekt im Sinne einer Flächenwirkung erhöht, ist für den Fall des bestrahlten Zweiplattenradiometers bekannt und analytisch formuliert*. Wird in dem Klammerausdruck $\left(\frac{3}{4}\,\frac{r_0^2}{d^2}+1\right)$ der Wandabstand d unendlich, so verschwindet das in r_0, dem Radius der beweglichen Fläche, quadratische Glied und damit der zusätzliche Flächeneffekt.

b) **Einfluß der Flächenkraft auf die Kurvenform.** Schreibt man ihr den von der Geraden abweichenden Verlauf zu, so muß man annehmen, daß sich der Schnittpunkt eines verlängerten Kurvenelements mit der Abszissenachse $\left(\text{Kurvenelement zwischen } \frac{1}{p}=0 \text{ und } \frac{1}{p}=5\right)$ bei wachsendem Plattenabstand, aber festgehaltenem $1/p$, nach dem Nullpunkt zu verschiebt, um schließlich bei praktisch unendlichem Plattenabstand mit dem Nullpunkt zusammenzufallen. Das bestätigt sich nicht für Luft $\left(\text{Kurvenelement zu } \frac{1}{p}=2{,}5 \text{ gehörig}\right)$, wie Versuche ergeben haben. Wir müssen also annehmen, daß die durch die Versuche gewonnene Kurvenform auch bei verschwindendem Sekundäreffekt erhalten bleibt, der Flächeneffekt sich also linear überlagert. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß infolge des bei hohen Drucken an der warmen Platte aufsteigenden Gasstromes eine Ablenkung der den Flächeneffekt verursachenden Strömung stattfindet (Schwereeffekt zweiter Art), wodurch in diesem Gebiet eine Änderung der linearen Überlagerung stattfinden kann.

---

* G. Fanselau, Dissertation Berlin, 1927, S. 21.

X. Diskussion der Kurvenform.

Es bleibt jetzt noch zu untersuchen, worin die von der Geraden abweichende Kurvenform ihren Grund hat. Wir beschränken uns auf die Kurven, die zu den kreisförmigen, vollen Blättchen gehören.

Wir denken uns zu dem Zwecke von außen die Tangenten an die Kurven gelegt, die durch den Nullpunkt gehen. Der Berührungspunkt wird im Mittel für Luft bei $\frac{1}{p} = 5$ und für Wasserstoff bei $\frac{1}{p} = 1{,}5$ liegen (Blättchendurchmesser 0,7 cm). Wir denken uns weiter die Kurven auf den Plattenabstand unendlich durch entsprechende Verkürzung der Ordinaten umgezeichnet, ebenso die Tangenten. Dann stellen die Tangenten die Einsteinsche Gerade dar. Für die Stelle $\frac{1}{p} = 5$ für Luft und $\frac{1}{p} = 1{,}5$ für Wasserstoff gelten noch die Beziehungen, daß die mittlere freie Weglänge klein ist gegen die Flächenausdehnung des Blättchens (für Luft etwa $^1/_{30}$, für H_2 etwa $^1/_{50}$), aber groß gegen die halbe Dicke des Blättchens (für Luft etwa 46 mal so groß, für H_2 etwa 26 mal so groß).

Von den beiden Beziehungen ist die erste nach größerem $1/p$ immer weniger erfüllt, darum ein langsameres Zunehmen des Effekts, als der Proportionalität mit $1/p$ entspricht, die zweite Beziehung nach kleinerem $1/p$ immer weniger erfüllt, darum ein schnelleres Abnehmen des Effekts, als der Proportionalität mit $1/p$ entspricht.

Die Abweichung der experimentell gewonnenen Kurve von der Einsteinschen Geraden nach abnehmendem $1/p$ ist zunächst gering. Sie wird für ein bestimmtes $1/p$, bei welchem die Blättchendicke gleich der mittleren freien Weglänge ist (für Luft $\frac{1}{p} = 0{,}243$, für Wasserstoff $\frac{1}{p} = 0{,}118$ bei einer Blättchendicke von 0,01 mm) schon beträchtlich (etwa $^1/_2$ der Einsteinschen Ordinate). Bei Drucken von einigen Zentimetern Hg, bei welchen die mittlere freie Weglänge schon klein ist gegen die Blättchendicke, wird dann die von der Hettnerschen Theorie verlangte Linearität einsetzen und weiterhin den Verlauf der Kurve für beliebige Drucke bestimmen. Diese Verhältnisse sind im wesentlichen bei allen Kurven wiederzufinden, bei denen der Schwereeffekt nicht störend auftritt.

Man könnte daran denken, durch Variation der Blättchendicke und Extrapolation auf eine Blättchendicke, die stets klein bleibt gegen die

freie Weglänge, den Einfluß der Blättchendicke zu eliminieren, doch bietet dies wenig Aussicht auf Erfolg, vor allem wegen der Unbestimmtheit der Blättchendicke am Rande besonders bei noch dünneren Blättchen, die außerdem kaum eben in der Größe herzustellen sind.

Als experimentelle Bestätigung der vorhin gegebenen Deutung der von der Geraden abweichenden Kurvenform kann folgender Versuch gelten:

Das Blättchen ist jetzt horizontal am Stäbchen befestigt, so daß seine Ebene normal zu den Plattenebenen steht, wie aus Fig. 25 zu ersehen ist.

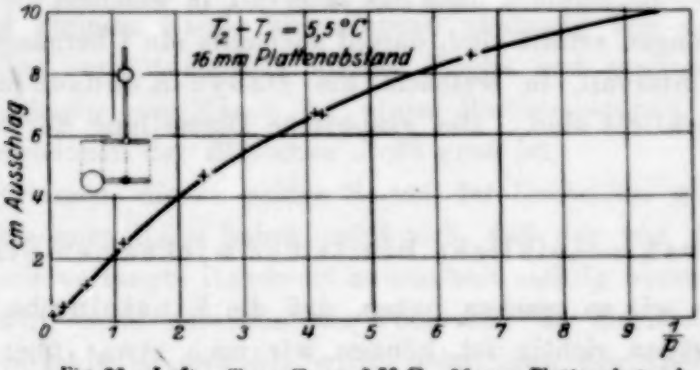


Fig. 25. Luft. $T_2 - T_1 = 5{,}5^0$ C. 16 mm Plattenabstand.

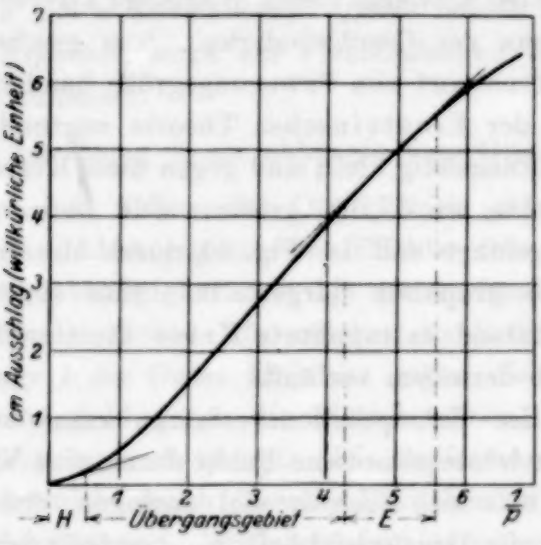


Fig. 26. Kurvenverlauf (schematisch). H = Hettnersches Gebiet. E = Einsteinsches Gebiet

Die Kurve zeigt einen wesentlich anderen Charakter als die bis jetzt mit diesem Blättchen aufgenommenen Kurven in Luft. Man wird sich leicht durch einen Vergleich mit den anderen Kurven davon überzeugen, wenn man von der geringen Unsicherheit in der Nähe des Nullpunkts bis

$\frac{1}{p} = 0{,}15$ absieht. Für den Fall des horizontal gestellten Blättchens kann das Gesetz der thermischen Gleitung streng angewendet werden, für welches wesentlich nur die Bedingung ist, daß der Blättchendurchmesser groß ist gegen die mittlere freie Weglänge. Der Kurvenverlauf ist linear, wie es das Gesetz der thermischen Gleitung verlangt. Schematisch läßt sich der Kurvenverlauf für die experimentell untersuchten Blättchen folgendermaßen darstellen:

Vom Nullpunkt der $1/p$-Achse beginnend, folgt zunächst ein $1/p$-Intervall, in dem die Hettnerschen Bedingungen (thermische Gleitung) gelten, weiter ein Übergangsgebiet, dann das Intervall, in welchem die Einsteinschen Bedingungen erfüllt sind, darauf nochmals ein Übergangsgebiet und zuletzt das Intervall, in welchem die Debye-Knudsenschen Bedingungen verwirklicht sind. Die graphische Darstellung der Verhältnisse gibt Fig. 26.

XI. Die wahrscheinliche Breite des wirksamen Streifens.

Nachdem wir so gesehen haben, daß die Einsteinsche Theorie in ihren Grundzügen richtig ist, können wir noch etwas über die wahrscheinliche Breite des wirksamen Randstreifens aussagen. Wir haben bis jetzt mit der normalen mittleren freien Weglänge λ gerechnet. Korrigiert man λ auf Persistenz der Geschwindigkeit, was geschehen muß, da es sich hier um den Transport von Bewegungsgröße handelt und auch einen Sinn hat, weil die der Einsteinschen Theorie zugrunde liegenden Vereinfachungen verhältnismäßig klein sind gegen diese Korrektion, so werden die berechneten Werte um 57,5% größer. Die Berechnung ist für das Blättchen 2 durchgeführt und in Fig. 24 durch die im Abstand 11,6 gezeichnete Gerade graphisch dargestellt. Man sieht, daß die nach größerem Plattenabstand extrapolierte Kurve die Gerade schneidet und weiterhin unterhalb derselben verläuft.

Wenn auch dies Extrapolationsverfahren keine hohe Genauigkeit verbürgt, zumal der letzte gemessene Punkt durch eine Verhältnismessung entstanden ist, so läßt sich doch so viel aussagen, daß das Übergangsgebiet, für welches die Druckgleichheit nicht erfüllt ist, eine geringere Breite haben wird als die auf Persistenz korrigierte mittlere freie Weglänge. Das war von vornherein zu erwarten, weil nicht anzunehmen ist, daß schon unmittelbar am Rande die Bedingungen eines freien Gases vorliegen, also ein Teil des Übergangsgebietes außerhalb des Blättchens liegen muß.

XII. Zusammenfassung.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten über Radiometerkräfte an dünnen Blättchen wird in dieser Arbeit das Blättchen senkrecht in einen homogenen Wärmestrom gestellt, der zwischen zwei parallelen Platten von verschiedener Temperatur übergeht, dessen Homogenität geprüft und dessen Gradient genau gemessen werden kann. Dadurch wird die bei bestrahlten Blättchen notwendige Berußung überflüssig, und die damit verbundenen Unsicherheiten fallen fort. Die Blättchen sind an einer empfindlichen Drehwaage befestigt.

Die Radiometerkraft ist bei Blättchen von verhältnismäßig großer Fläche und kleinem Rande überwiegend abhängig von der Fläche, bei Blättchen von verhältnismäßig kleiner Fläche und großem Rande überwiegend abhängig vom Rande bei einem Plattenabstande, der gegen die Flächendimensionen der Blättchen nicht groß ist.

An Systemen, die zu beiden Seiten der Drehachse gleiche Flächen, aber verschiedenen Rand haben, zeigt sich, daß der von der Einsteinschen Theorie verlangte Randwert angenähert richtig herauskommt. Dies Ergebnis wird auch gefunden aus Versuchen an Kreisblättchen, deren Radius r verschieden gewählt wird, wenn man den Gesamteffekt entsprechend einem Ansatz $K = a \cdot r + b \cdot r^2$ in einen Rand- und Flächeneffekt zerlegt (a und b Konstanten). Diese beiden Methoden führen zu dem genannten Ergebnis, wenn der Plattenabstand nicht groß ist gegen den Blättchendurchmesser.

Der Effekt ist streng linear abhängig vom Gradienten $\frac{dT}{dx}$ im freien Gase für das gesamte untersuchte Druckgebiet (1 Atm. bis $^1/_{10}$ mm Hg).

Bezüglich der Abhängigkeit des Effekts vom Gasdruck p ist zu sagen, daß lineare Abhängigkeit von $1/p$ nur vorhanden ist in einem verhältnismäßig schmalen Gebiet, für welches die Bedingungen gelten, daß die freie Weglänge λ des Gases klein ist gegen die Flächendimensionen des Blättchens und groß gegen die Blättchendicke. Den Berechnungen wird dieses Gebiet zugrunde gelegt. Die Bedingungen können über das ganze Druckgebiet nicht durch dasselbe Blättchen erfüllt werden, darum wird die Abweichung nach größerem und kleinerem $1/p$ beträchtlich.

Es werden weiterhin Untersuchungen angestellt, um den Gesamteffekt als Funktion des Blättchenabstandes von den festen Begrenzungsflächen des Gases (warme und kalte Platte) zu ermitteln und weiterhin den Gesamteffekt als Funktion der Entfernung der beiden Begrenzungsplatten voneinander. Hinsichtlich der ersten Abhängigkeit zeigt sich ein

Minimum bei der Stellung des Blättchens nahe der Mitte des Plattenabstandes und ein starkes Anwachsen nach den Platten zu; doch ist die Kurve, welche die Funktion darstellt, nicht symmetrisch bezüglich der Mitte, woraus sich merkwürdige Kraftwirkungen bei einer Schiefstellung des Systems erklären. Der zweite Fall, die Abhängigkeit des Gesamteffekts von dem Abstande der beiden Begrenzungsplatten voneinander, zeigt eine stark sich verringernde Abnahme des Effekts mit wachsendem Abstand bei konstant gehaltenem Gradienten. Der Gesamteffekt nähert sich bei praktisch unendlichem Abstand dem durch die Einsteinsche Theorie geforderten Randwert bis auf die Fehlergrenze. Dadurch wird der Flächeneffekt als eine sekundäre Folge der am Blättchen vorhandenen Randströmung erkannt. Der Flächeneffekt macht sich bemerkbar, wenn der Plattenabstand endlich ist in Analogie zu der beim bestrahlten Zweiplattenradiometer analytisch formulierten Erscheinung.

Die Einsteinsche Theorie wird somit in ihren Grundzügen bestätigt, auch bezüglich ihrer quantitativen Gültigkeit innerhalb der gesetzten Grenzen.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Berlin.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. G. Hettner für die Anregung zu dieser Arbeit, das fördernde Interesse, sowie die stets bereitwillige Auskunft über theoretische Fragen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Herrn Präsident Prof. W. Nernst spreche ich meinen besten Dank aus für die mir zur Verfügung gestellten Einrichtungen des Instituts.

Über die Breite der Resonanzlinien und die Möglichkeit einer Rotverschiebung von Resonanzlinien durch vielfach wiederholte Streuung.

Von **W. Orthmann** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Oktober 1928.)

Es wird gezeigt, daß in einer von weißem Licht durchstrahlten Dampfatmosphäre, solange die Form der Absorptionslinien wesentlich durch Dopplereffekt oder Stoßdämpfung bedingt wird, wohl infolge Vielfachstreuung auch ohne echte Absorption eine Linienumkehr im Spektrum eintreten kann, daß diese aber unter diesen Bedingungen nicht von einer einseitigen Verschiebung der aus der Linienmitte abwandernden Intensität nach Rot infolge vielfach wiederholter Comptoneffekte begleitet ist; das gilt auch noch unter Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung, solange die Dopplerbreite relativ große Werte besitzt. Ist dagegen nur Strahlungsdämpfung allein vorhanden, so hat man wirklich den von Franck angegebenen, durch vielfach wiederholte Streuung verursachten Effekt zu erwarten. Ist endlich neben der Strahlungsdämpfung eine relativ geringe Dopplerverbreiterung vorhanden, so müßte die Linienmitte unverändert erhalten bleiben, falls sie nicht durch echte Absorption ausgelöscht wird; auf ihrer langwelligen Seite aber kann gleichwohl durch wiederholten Comptoneffekt eine Energieanhäufung im Spektrum entstehen. Schließlich wird darauf aufmerksam gemacht, daß die durch Vielfachstreuung in einer Resonanzlampe aus der ursprünglichen Richtung abgelenkte Intensität im allgemeinen bei photographischer Photometrierung nicht mitgemessen wird und daß daher eine von P. Foote an Angaben von Stuart über die Auslöschung der Hg-Resonanz durch Wasserstoff geübte Kritik nicht berechtigt zu sein scheint.

§ 1. In einem Dampfe von so geringer Dichte, daß die Wechselwirkung zwischen den Atomen („Stoßdämpfung") im Vergleich zum thermischen Dopplereffekt nicht in Betracht kommt, wird die Breite und Form der Resonanzlinien, wie Rump* gezeigt hat, lediglich durch die Temperatur des Dampfes bestimmt, solange die Beobachtung in einer Richtung senkrecht zum erregenden Primärstrahl erfolgt, ist dagegen von der genauen spektralen Lage des letzteren oder seiner Breite unabhängig; etwas komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn die Beobachtungsrichtung parallel zum Primärstrahl verläuft oder auch nur eine Komponente parallel zu diesem besitzt — hierauf werden wir später noch genauer einzugehen haben. Ist umgekehrt die Dampfdichte so groß, daß für die Breite der Absorptionslinien wesentlich die Stoßdämpfung (bzw. die Wechselwirkung benachbarter Atome) maßgebend ist, so ist auch die Breite der durch Resonanz erregten Emissionslinien lediglich durch diese bedingt, und zwar diesmal ganz unabhängig von dem Winkel zwischen

* Rump, ZS. f. Phys. **29**, 196, 1924.

Beobachtungs- und Primärstrahlrichtung*. Dieses zweifache Resultat, daß eine Resonanzlinie nach spektraler Lage und Intensitätsverteilung vollständig unabhängig sein kann von der exakten Wellenlänge der Primärstrahlung, daß sich vielmehr die für den Ort der Emission durch Temperatur und Dampfdichte charakteristische Linienform immer von selbst wiederherstellt, auch wenn sie durch Einstrahlung einer Linie von etwas abweichender Frequenz oder spektraler Verteilung angeregt wird, scheint im Widerspruch mit einer Hypothese zu stehen, die J. Franck** vor einiger Zeit zur Erklärung eines aus der Astrophysik bekannten Phänomens formuliert hat.

Es handelt sich um das Auftreten von Absorptionslinien in den kontinuierlichen Spektren gewisser Riesensterne, deren äußere Gasatmosphäre derartig geringe Dichte besitzt, daß darin echte Absorption — d. h. Überführung von Strahlungsenergie in Wärmebewegung durch Stöße zweiter Art zwischen angeregten Atomen und anderen Molekülen — praktisch nicht vorkommt. Da in diesen Spektren überdies an der langwelligen Seite der Absorptionslinien auf dem kontinuierlichen Grunde ein Intensitätsmaximum hervortritt, so soll nach Franck nicht Absorption vorliegen, sondern ein Herauswandern der spektralen Intensität von den Stellen der typischen Absorptions- (bzw. Resonanz-) Linien nach größeren Wellenlängen, verursacht durch die eine vielfach wiederholte Absorption und Reemission begleitenden Comptoneffekte. Der bei einmaliger Streuung eines Lichtquants an einem Atom zu erwartende Comptoneffekt ist ja bekanntlich viel zu klein, um mit unseren heutigen experimentellen Methoden nachgewiesen zu werden, er beträgt maximal für die Streuung an Na-Atomen $1{,}16 \cdot 10^{-6}$ Å, an Hg-Atomen sogar nur $1{,}33 \cdot 10^{-7}$ Å. Wenn aber solche Streuprozesse in einer hinreichend ausgedehnten und hinreichend verdünnten Gasatmosphäre sich hinreichend oft wiederholen, wobei jedesmal eine Verschiebung um denselben Betrag $\delta\nu$ auftritt, so müßte die Wirkung schließlich doch beobachtbar werden, vorausgesetzt, daß sich wirklich die Einzelwirkungen summieren, eine Annahme, die allerdings gerade mit den im ersten Absatz angeführten Tatsachen nicht übereinstimmt.

§ 2. Linienumkehr. Zunächst sei bemerkt, daß das bloße Vorhandensein von Absorptionslinien in den Spektren der in Frage stehenden Riesensterne keineswegs zu einer solchen Annahme nötigt. 1. Selbst in dem Idealfall des vollständigen Fehlens jeder echten Absorption in einer

* W. Orthmann und Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **43**, 9, 1927.
** J. Franck, Naturwissensch. **15**, 236, 1927.

Dampfatmosphäre, die von weißem Lichte durchstrahlt wird, kann durch sehr oft wiederholte Absorption und Reemission die Energie aus der Mitte der Absorptionslinien nach den Rändern hinauswandern, allerdings nicht einseitig nach längeren Wellen, sondern symmetrisch nach beiden Seiten, weil die der Linienmitte ν_0 am nächsten liegenden Frequenzen am häufigsten (wahrscheinlichsten) absorbiert werden, bei der Emission aber im Mittel immer wieder die normale, durch den Dopplereffekt oder die Stoßdämpfung bedingte Linienform hergestellt wird*. 2. Bei einem Stern mit im wesentlichen kontinuierlichem Spektrum wirkt der dieses Spektrum emittierende Kern als schwarzer Körper, und derjenige Teil der Strahlung, der von den innersten Schichten der selektiv resonierenden Gashülle auf ihn zurückgestrahlt wird (d. h. aber ausschließlich das Licht der Resonanzlinien), wird doch „echt" absorbiert. 3. Das gesamte von dem Kern ausgestrahlte weiße Licht muß, ehe es in die äußere hochverdünnte Atmosphäre gelangt, sicher vorher Gasschichten von bedeutend größerer Dichte durchsetzen, in denen echte Absorption stattfindet, so daß also die den Absorptionslinien entsprechenden Frequenzen bereits in der Strahlung fehlen, wenn sie in jene zur ausschließlichen Resonanzfluoreszenz ohne Absorption fähigen Regionen gelangt.

§ 3. Linienform durch Dopplereffekt bestimmt. Wenn hiermit feststehen dürfte, daß man zur Erklärung des Auftretens von Absorptionslinien nicht zur Annahme der Franckschen Hypothese gezwungen ist, so bleibt die interessante Frage, ob man mit deren Hilfe imstande ist, die gleichzeitig in den Sternspektren beobachtete Rotverschiebung verständlich zu machen. Die Fragestellung ist die folgende: Daß in jedem einzelnen Falle von Strahlungsabsorption oder Emission durch ein Atom eine Impulsübertragung (Rückstoß) auf das Atom stattfindet, ist sicher; daß sich beim eigentlichen Comptoneffekt (Streuung an freien oder quasifreien Elektronen) bei Mehrfachstreuung die Einzelwirkungen summieren würden, kann auch nicht bezweifelt werden; warum gilt das gleiche zum mindesten nicht unter allen Umständen auch für die Resonanzstrahlung? Die Antwort lautet, wenn wir uns zunächst auf den Fall beschränken, daß die Linienform wenigstens in der Nähe der Linienmitte ν_0 wesentlich durch einen Dopplereffekt bedingt ist: Weil hier nicht jedes beliebige Atom unabhängig von seiner Eigenbewegung eine aus irgendwelchen Gründen gegen ν_0 verschobene Frequenz $(\nu_0 - d\nu)$ aufnimmt, sondern dazu vorzugsweise — wenn wir die „natürliche"

* Vgl. z. B. R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, ZS. f. Phys. **41**, 583, 1927. Siehe hierzu auch den letzten Absatz der vorliegenden Mitteilung.

Linienbreite als unendlich schmal annehmen dürften sogar ausschließlich — solche Atome imstande sind, die gerade eine ganz bestimmte Geschwindigkeitskomponente dem Strahle entgegen besitzen.

Der Einfachheit halber möge das Problem zunächst für nur eine Dimension diskutiert werden, wobei dem ruhenden Atom eine absolut scharfe Eigenfrequenz ν_0 zukomme; d. h. Lichtquanten und Atome sollen sich nur in Richtung der positiven oder negativen x-Achse bewegen, und ein Atom kann nur solche Quanten absorbieren, die gemäß dem Dopplerschen Prinzip, von ihm als ruhend aus gesehen, genau die Frequenz ν_0 haben. Eine Frequenzänderung kann für die Strahlung überhaupt nur dann entstehen, wenn bei einem Absorptions- und darauf folgenden Emissionsakt eine Richtungsänderung, also eine Umkehr der Strahlungsrichtung vorkommt; andernfalls ist nach diesem Doppelprozeß (dem Streuprozeß nach vorwärts) alles unverändert wie vorher.

1. Es habe zu Anfang ein Atom A die Geschwindigkeit $+ v_1$, ist also imstande, ihm entgegenkommende Strahlung $(-x)$ der Frequenz $\nu_0\left(1 - \frac{v_1}{c}\right)$ zu absorbieren.

2. Es emittiere darauf in entgegengesetzter Richtung $(+x)$ ein Quant; dann hat es nach der Emission die Geschwindigkeit $+ v_2$ und das Quant die Frequenz $\nu_0\left(1 + \frac{v_2}{c}\right)$.

3. Dieses Quant kann nur absorbiert werden von einem Atom B mit der Geschwindigkeit $v_3 = v_2$.

4. Wenn B schließlich wieder ein Quant in der ursprünglichen Richtung $(-x)$ emittiert, so hat nun B die Geschwindigkeit $+ v_4$ und das Quant die Frequenz $\nu_0\left(1 - \frac{v_4}{c}\right)$.

Nach dem Impulssatz ist mit großer Näherung: $m(v_1 - v_2) = \frac{2h\nu_0}{c}$ und ebenso $m(v_4 - v_3) = \frac{2h\nu_0}{c}$, und da schließlich $v_3 = v_2$ (nach 3.), so ist auch $v_1 = v_4$, d. h. die Frequenz des Quants ist unverändert geblieben und die beiden Atome haben einfach ihre Geschwindigkeit ausgetauscht.

Gerade in dem letzten Umstand liegt das charakteristische Unterscheidungsmerkmal zwischen wiederholter Lichtzerstreuung durch Resonanzfluoreszenz und gewöhnlicher Mehrfachstreuung an nicht selektiv reagierenden Atomen oder Elektronen. Auch bei dieser kommen natürlich im allgemeinen individuelle Streuprozesse an derartig bewegten Elementen

vor, daß diese, statt Energie aufzunehmen, im Gegenteil Energie an die Strahlung abgeben; aber derartige Prozesse sind in keiner Weise bevorzugt, und im Mittel ist der Verlauf derselbe als ob alle streuenden Elemente zu Anfang in Ruhe wären und bei jedem Streuakt je nach dem Winkel einen Energiebetrag zwischen 0 und $h\delta\nu_{max}$ der Strahlung entzögen. Die Resonanzstrahlung dagegen ist gerade durch die Bevorzugung der Atome von solcher Eigengeschwindigkeit charakterisiert, daß nach der Streuung die ursprüngliche Frequenz immer wieder hergestellt wird.

Durch Übergang vom eindimensionalen zum dreidimensionalen Falle wird an der eben angestellten Überlegung nichts geändert; die oben mit 2. und 3. bezeichneten Vorgänge: Emission durch das Molekül A, Absorption durch B sind in ihrem Ablauf ganz unabhängig von der Strahlrichtung in den Prozessen 1. und 4., d. h. es wird unter allen Umständen die Rückstoßenergie, die bei der Emission einem Atom im positiven oder negativen Sinne zuteil wird, mit umgekehrtem Vorzeichen auf das nächste absorbierende Atom übertragen, die Impulsänderung ist für das Strahlungsquant nach n Strahlungsakten nicht größer als nach einem einzigen, und somit erhält man auch keine n-fache Vergrößerung des Comptoneffekts.

§ 4. Starke Dopplerverbreiterung der Strahlungsdämpfung überlagert. Die vorher eingeführte Idealisierung, derzufolge die natürliche Breite (von der „Strahlungsdämpfung" herrührend) verschwindend klein gegenüber der Dopplerbreite sein sollte, ist im allgemeinen nicht zulässig, bei Zimmertemperatur ist die erste von der Größenordnung einiger Prozente im Verhältnis zur zweiten (für die Hg-Linie 2537 etwa $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Å gegen $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ Å). Ob, wenn allein die Strahlungsdämpfung die Linienform bestimmt (also bei sehr tiefen Temperaturen), der von Franck vermutete Effekt auftreten kann, soll weiter unten diskutiert werden; hier soll zunächst nur gezeigt werden, daß selbst wenn dies der Fall wäre, er durch Überlagerung eines Dopplereffekts wieder zerstört werden müßte. Fig. 1 zeigt schematisch die Intensitätsverteilung einer Linie mit der natürlichen Halbwertbreite b und der Dopplerhalbwertbreite d: die erstere wird für die Atome verschiedener Geschwindigkeit durch die einzelnen ausgezogenen Kurven dargestellt, deren jede ihr Maximum an einer anderen Stelle hat, entsprechend der ungleichen Verschiebung des bei ν_0 liegenden Linienschwerpunkts je nach der zugehörigen Geschwindigkeit; die verschiedene Höhe der einzelnen Maxima wird durch die ungleiche Häufigkeit der Geschwindigkeitswerte nach der Maxwellschen Verteilung verursacht. Die Superposition all dieser Einzelkurven gibt die

gesamte Intensitätsverteilung in der Linie, die im wesentlichen durch den Dopplereffekt bestimmt wird. ν_0 ist die dem Linienschwerpunkt des ruhenden Atoms entsprechende Frequenz; hat das Primärlicht eine um den Betrag Δ_i dagegen verschobene Frequenz $\nu_0 - \Delta_i$, so ist die Wahrscheinlichkeit der Absorption (und darauf folgender Reemission) durch ein Atom der Geschwindigkeit 0 sehr viel kleiner als derjenigen durch ein Atom der Geschwindigkeit v_i, von dem aus gesehen die verschobene Frequenz als mit ν_0 koinzidierend erscheint. Prozesse dieser zweiten Art lassen, wie wir oben sahen, im eindimensionalen Falle die einfallende Frequenz unverändert, würden also, falls der durch die freilich sehr viel selteneren Prozesse der ersten Art verursachte Effekt wirklich existiert, ihn nicht rückgängig machen*. Dies muß aber sofort geschehen, wenn im

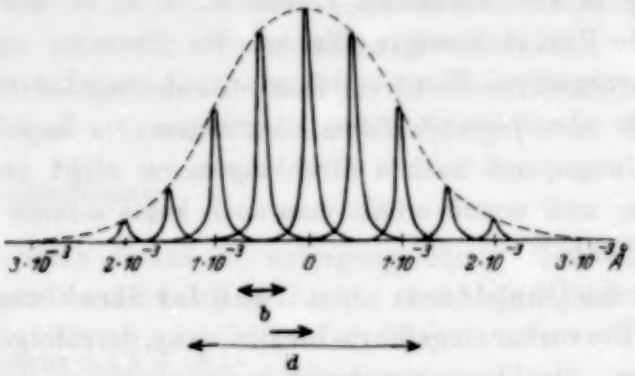


Fig. 1.

mehrdimensionalen Falle ein einziger Emissions- und darauf folgender Absorptionsakt in einer Richtung $\perp$ zur Beobachtungsrichtung (etwa $\parallel y$) sich einschaltet. Denn das absorbierende Atom, das in der y-Richtung die Geschwindigkeit v_i hat [entsprechend der ihm in dieser Richtung zugestrahlten Frequenz $(\nu_0 - \Delta_i)$], hat in der x-Richtung eine ganz beliebige Geschwindigkeit, und wenn daher nun wieder eine Emission in dieser Richtung folgt, ist deren etwaige Frequenzdifferenz gegen ν_0 ausschließlich durch den Dopplereffekt bestimmt, gerade wie in dem Rumpschen Experiment.

§ 5. Stoßdämpfung. Der Fall, daß die Linienform statt durch den Dopplereffekt wesentlich durch Stoßdämpfung bzw. Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen bedingt wird, ist in diesem Zusammenhang von geringerem Interesse, da unter diesen Umständen wohl stets auch auslöschende Stöße (also echte Absorption) vorkommen dürften, wodurch das Vorkommen

* Aber der Gesamteffekt wäre dann von einer anderen Größenordnung klein, als wenn jeder Streuakt eine Comptonverschiebung ergäbe.

einer langen Reihe aufeinander folgender Resonanzstreuprozesse unmöglich gemacht wird. Abgesehen davon aber würde auch dann wieder eine Rotverschiebung im Franckschen Sinne nicht zu erwarten sein. Denn nun absorbiert im allgemeinen ein Atom eine von ν_0 verschiedene Frequenz darum, weil es sich in einem bestimmten Störungszustand befindet; im Augenblick der Emission befindet es sich, weil inzwischen ein Zusammenstoß stattgefunden oder die Konfiguration der Nachbaratome sich geändert hat, in einem anderen gestörten Zustand, und die Frequenz der Emissionslinie steht daher in keiner unmittelbaren Abhängigkeit von der absorbierten Frequenz.

§ 6. Reine Strahlungsdämpfung. Das gemeinsame der beiden Eventualitäten: Dopplerbreite oder Stoßdämpfungs- (bzw. Koppelungs-) Breite besteht darin, daß die bei jedem einzelnen Absorptions- bzw. Emissionsprozeß der Strahlung durch Rückstoß an die Atome verlorengehende Energie aus der thermischen Bewegungsenergie wieder ersetzt wird, das eine Mal, weil nur Atome größerer Geschwindigkeit für die Absorption in Betracht kommen, das andere Mal, weil auf die absorbierenden Atome, während sie sich im erregten Zustand befinden, von anderen Atomen Energie übertragen wird. Eine derartige Möglichkeit existiert dagegen nicht, wenn — bei sehr niedrigen Temperaturen und geringen Dichten — die Linienform allein durch die „natürliche Breite" (Strahlungsdämpfung im Sinne der klassischen Theorie) bedingt wird. Dann befinden sich die Atome praktisch alle in Ruhe, der auf das eine unter ihnen bei einem Streuprozeß von der Strahlung abgegebene Energiebetrag kann nicht aus der kinetischen Energie eines zweiten Atoms ersetzt werden, und jetzt muß also bei Einstrahlung einer monochromatischen Linie durch vielfach wiederholte Streuung eine sich summierende Rotverschiebung auftreten, gerade wie wir sie für einen mehrfach wiederholten Comptoneffekt im Gebiet der Röntgenstrahlen erwarten.

Für die Hg-Resonanzlinie z. B. beträgt die Rotverschiebung beim einzelnen Streuprozeß im Maximum $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Å, also im Mittel etwa $\overline{\delta\nu} = 0{,}8 \cdot 10^{-7}$ (die Größenordnung ist bei der Streuung der Resonanzlinien anderer Metalle an den betreffenden Atomen ungefähr die gleiche); um eine Gesamtverschiebung von einem halben Ångström* zu verursachen, müßte also ein Quant mindestens 10^7 Streuprozesse durchgemacht haben. Die Wahrscheinlichkeit derartiger Prozesse wird dabei immer kleiner, die „freie Weglänge" des Lichtquants bei seiner Diffusion durch die

* Auf den fraglichen Sternspektrogrammen (R. H. Curtiss, Publ. Observ. Univ. Michigan **3**, 22, 1923) beträgt die Verschiebung sogar 5 bis 10 Å.

Dampfatmosphäre immer größer, je weiter seine Frequenz ν sich von der Frequenz ν_0 der Resonanzlinienmitte entfernt hat. Ein Quant, das im Mittelpunkt der kugelförmig gedachten Dampfatmosphäre die Frequenz ν_0 besaß, wird eine gewisse Zahl von Streuprozessen mit einem Mittelwert $\bar{z}_0$ erleiden, ehe es die Atmosphäre verlassen kann. Bliebe dabei die freie Weglänge konstant ($l = l_0$) so könnte man $\bar{z}_0$ nach der von Hertz für Elektronen im feldfreien Raume angegebenen Diffusionsformel berechnen*. Für den zylindersymmetrischen Fall ist dort, wenn l die freie Weglänge der Elektronen und r den Abstand der in der Zylinderachse gelegenen Elektronenquelle vom Anodenzylinder darstellt, die mittlere Zahl der Zusammenstöße eines Elektrons:

$$\bar{z} = \frac{3}{4}\frac{r^2}{\bar{l}^2}. \tag{1}$$

Für den kugelsymmetrischen Fall wird $\bar{z}_0$ etwas kleiner sein. Es wird also die im Mittel nach $\bar{z}$ Zusammenstößen in gerader Linie zurückgelegte Entfernung von der Größenordnung:

$$D \sim l\sqrt{\bar{z}}. \tag{2}$$

In unserem Falle der mit fortschreitender Stoßzahl veränderlichen freien Weglänge l_z wird man für D die richtige Größenordnung erhalten, wenn man in (1) bzw. (2) für l den Mittelwert $\bar{l}_z$ aller vorkommenden freien Weglängen einsetzt. Da die Linienform nur durch die Strahlungsdämpfung bestimmt sein soll**, wird die freie Weglänge nach z Streuakten (wo nun $\nu = \nu_0 - z\delta\nu$) gegeben durch

$$l_z = l_0\left(1 + \left(\frac{z\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^2\right), \tag{3}$$

wenn $\delta\nu$ die mittlere Verschiebung durch einen Streuprozeß und $\Delta\nu$ die Halbwertbreite durch Strahlungsdämpfung bedeutet. Die mittlere freie Weglänge für z mit der Frequenz ν_0 beginnende Streuprozesse ist also

$$\bar{l}_z = \frac{\Sigma l_z}{z} = l_0\left|1 + \left(\frac{\overline{\delta\nu}}{\Delta\nu}\right)^2 \frac{(z+1)(2z+1)}{6}\right|$$

* W. Harries und G. Hertz, ZS. f. Phys. **46**, 177, 1928. Daß die freien Weglängen nach außen zu in Wahrheit auch wegen abnehmender Dampfdichte zunehmen, ist für unser Problem ohne prinzipielle Bedeutung; man kann so rechnen, als wären alle überhaupt vorhandenen Dampfmoleküle in einer scharf begrenzten Kugel mit konstanter Dichte verteilt, solange die letztere nur klein genug bleibt, um keine merkliche Kopplungsverbreiterung der Linie zu verursachen.

** D. h.: $J = \frac{J_0}{1 + \left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu}\right)^2}$.

oder da $z \gg 1$:

$$\bar{l}_z = l_0 \left(\frac{\overline{\delta\nu}}{\Delta\nu}\right)^2 \frac{z^2}{3}. \tag{4}$$

Setzt man hier (für die Hg-Resonanzlinie!) $\overline{\delta\nu} = 0{,}8 \cdot 10^{-7}$ und $\Delta\nu$ = etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Å und schließlich, entsprechend einer Gesamtverschiebung von etwa 0,8 Å, $z_0 = 10^7$, so wird

$$\bar{l}_{z_0} = \text{etwa } 0{,}8 \cdot 10^8 l_0.$$

Damit also ein Quant, dessen Frequenz im Kugelmittelpunkt scharf mit ν_0 koinzidierte, die Atmosphäre mit einer um 0,8 Å verschobenen Wellenlänge verlasse, muß die Gaskugel nach Gleichung (2) einen Radius von der Größenordnung $\bar{l}_{z_0}\sqrt{10^7} = 2{,}5 \cdot 10^{11} \cdot l_0$ besitzen.

Man sieht aus (3), daß l_z mit wachsendem Wert von z schnell zunimmt, oder daß umgekehrt der Hauptteil des räumlichen Weges in der Dampfkugel von dem Quant durchlaufen wird, nachdem seine Frequenz bereits eine relativ große Verschiebung erlitten hat. Das bedeutet aber auch: Vom Kugelzentrum ausgehende Quanten, deren Frequenz ν_d bereits dort um einen merklichen Betrag d von ν_0 abwich, werden auf ihrem Wege durch die Atmosphäre im ganzen weniger Streuprozesse durchmachen, und die Frequenz, mit der sie schließlich austreten, wird sich um weniger als d von der Frequenz jener Quanten unterscheiden, die im Mittelpunkt genau mit ν_0 emittiert wurden. Dabei ist es unwesenlich, ob d positiv oder negativ, d. h. ob ν_d auf der langwelligen oder kurzwelligen Seite von ν_0 lag, da ja im letzteren Falle die Verschiebung von $\nu_0 + d$ nach $\nu_0 - d$ auch wieder auf relativ kurzem in der Nähe des Kugelzentrums verlaufenden Wege erfolgt. Als Folge davon erhält man eine Abwanderung von Energie aus der Umgebung der bei ν_0 liegenden Linienmitte, und eine Energieanhäufung auf der langwelligen Seite der Resonanzlinie, im oben angenommenen Falle in einer Entfernung von 0,8 Å von der Linienmitte — also genau den von Franck angenommenen Effekt. Eine Wiederauffüllung des Energiedefizits in der Umgebung der Stelle ν_0 im Spektrum durch Nachlieferung von der kurzwelligen Seite her erfolgt aus dem doppelten Grunde nur in sehr geringem Maße, daß einerseits Quanten mit einer um etwa 0,8 Å nach Violett verschobenen Wellenlänge gerade auf dem ersten Teile ihres Weges sehr große freie Weglängen besitzen, daher in die Nähe der Kugeloberfläche gelangen, solange ihre Frequenz noch weit von ν_0 verschieden ist, und so die Atmosphäre zu verlassen eine große Wahrscheinlichkeit besitzen; daß sie anderseits aber auch, wenn sie so lange im Inneren der Atmosphäre diffundieren, bis ihre

Frequenz sich ν_0 nähert, etwa einen Wert $\nu_0 + d$ erreicht, sie jetzt auf einen relativ sehr kurzen räumlichen Weg und also mit großer Wahrscheinlichkeit auch noch bis $\nu_0 - d$ weiter verschoben werden, d. h. nur sehr selten die Atmosphäre mit einer ν_0 eng benachbarten Frequenz verlassen.

Zur genaueren Behandlung des Problems müßte man über die Schwankungen in der Zahl der Streuprozesse für ein Quant gegebener Anfangsfrequenz und damit gegebener anfänglicher freier Weglänge eine bestimmte Aussage machen können: erst dann könnte man auf die Breite, in die ein ursprünglich schmaler Wellenlängenbereich durch die Vielfachstreuung auseinandergezogen wird, und so zuletzt auf die resultierende Intensitätsverteilung in dem ursprünglich kontinuierlichen und gleichmäßig hellen Spektrum einen Schluß ziehen. Sicher muß durch die Wirkung dieser Schwankungen die Energieanhäufung an einer Stelle des Spektrums, wie sie unter Annahme einer wohldefinierten Zahl $\bar{z}$ für jedes Quant von bestimmter Anfangsfrequenz erhalten wurde, zum mindesten teilweise wieder aufgehoben werden.

Die oben verwandte Hertzsche Rechnung führt nur zu dem Mittelwert $\bar{z}$ der Zusammenstöße auf einer vorgegebenen Wegstrecke und gibt also auf diese neue Frage keine Antwort. Dagegen wird in einer später erscheinenden Arbeit gezeigt werden, wie man das Problem der Diffusion von Lichtquanten bei veränderlicher freier Weglänge mathematisch behandeln kann. Wir wollen uns hier mit der Bemerkung begnügen, daß man aus den Rechnungen wohl mit Sicherheit schließen kann, daß der durch Vielfachstreuung verschobene Frequenzbereich durch die Schwankungen nicht soweit auseinandergezogen wird, daß er auf dem kontinuierlichen Grunde verschwinden müßte; vielmehr dürfte der von Franck angegebene Effekt wirklich erhalten bleiben.

§ 7. Strahlungsdämpfung mit schwacher Dopplerverbreiterung kombiniert. Die in den Überlegungen des § 6 (reine Strahlungsdämpfung) gemachte Voraussetzung einer so geringen thermischen Agitation, daß die Dopplerbreite der Absorptionslinie nicht nur klein sei gegenüber der natürlichen Dämpfungshalbwertbreite (etwa 10^{-4} Å bei der Hg-Resonanzlinie), sondern auch nicht ein Vielfaches einer einfachen Comptonverschiebung (10^{-7} Å) betrage, dürfte praktisch nie erfüllt sein. Die Dopplerbreite der Hg-Resonanzlinie, bei Zimmertemperatur von der Größenordnung 10^{-3} Å, sinkt erst bei 3^0 abs. auf 10^{-4} Å, auf 10^{-7} Å aber erst bei einer Temperatur von $3\ 10^{-6\,0}$ abs.; durch Extrapolation der Dampfdruckformel erhält man dementsprechend $\lg p = -10^8$ bzw.

sogar $\lg p = -10^9$. Bei derartig niedrigen Drucken würden wohl selbst astronomische Dimensionen für die Dampfhüllen nicht mehr ausreichen, um in ihnen eine merkliche Wellenlängenverschiebung hervorzurufen.

Ist die Dopplerbreite nicht verschwindend aber immerhin nicht groß gegen die natürliche Breite, so überwiegt schon in nicht sehr großer Entfernung von der Linienmitte der Einfluß der Strahlungsdämpfung. Nach Minkowski* ist für die D-Linien in einem Abstand von der Linienmitte, der die Dopplerbreite um das Zwölffache übertrifft, der Intensitätsverlauf bereits bis auf 1 % genau so, als ob nur Strahlungsdämpfung vorhanden wäre. Unter diesen Umständen würde Licht, dessen Frequenz dem ν_0 so eng benachbart ist, daß es noch innerhalb der Dopplerhalbwertbreite liegt nach dem in § 3 und 4 Gesagten auch durch noch so häufige Streuprozesse nicht aus diesem Spektralbereich herauswandern, und ebensowenig würde Licht, das durch wiederholten Comptoneffekt von der kurzwelligen Seite in ihn hineingelangt, noch weiter nach Rot zu verschoben werden. Fehlt also die Linienmitte in den fraglichen Sternspektren, so kann das nach unserer Ansicht nur echter Absorption zugeschrieben werden, die nach den Ausführungen des § 4 auch sicher zu erwarten ist. Für Licht dagegen, dessen Frequenz zwar auch noch ziemlich nahe mit ν_0 übereinstimmt, aber doch schon außerhalb des Dopplerbereiches liegt, bestehen die in § 6 behandelten Verhältnisse: es wird nach Rot zu verschoben**, und zwar mit einer Anhäufung von Energie in einer bestimmten Entfernung von ν_0. Dieser Teil der an den Sternspektren beobachteten Erscheinung könnte also durch die Franckschе Überlegung gedeutet werden, und gleichzeitig erhielte man vielleicht auch eine Erklärung dafür, daß an Sternen mit Linienemissionsspektren die gleiche Erscheinung nicht beobachtet wird: in den Emissionsspektren besitzen hier die Frequenzen, die hinreichend weit von ν_0 abliegen, zu geringe Intensität, um noch einen merklichen Effekt zu ergeben. Ob freilich die Franckschе Erklärung wirklich auf die von ihm angeführten Spektra angewendet werden kann, oder ob nicht dort vielmehr ganz andere Dinge mitspielen mögen, darüber möchten wir die Entscheidung lieber den zünftigen Astrophysikern überlassen.

* R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 841, 1926.

** Dafür, daß nicht auch dieser Teil des Spektrums durch echte Absorption ausgelöscht wird, mag nicht nur die geringere Häufigkeit der Streuprozesse im dichtesten Teile der Dampfatmosphäre verantwortlich sein, sondern auch die kleinere Verweilzeit der Atome im angeregten Zustand bei den individuellen Streuakten. Dafür, daß in dem Spektralgebiet, in dem die Resonanzstrahlung mit ihrer durch die Übergangswahrscheinlichkeiten gegebenen Verweilzeit in gewöhnliche „Streuung" übergeht, die Verweilzeiten mit wachsendem Abstand von ν_0 immer kleiner werden, glauben wir demnächst auch einen experimentellen Beweis erbringen zu können.

§ 8. Wir möchten zum Schluß noch einmal auf die in § 2 unter 1. angeführte Bemerkung zurückkommen, die sich auf die Intensitätsverlagerung im Spektrum in der Nähe der Resonanzlinie infolge von Vielfachstreuung bei fehlender echter Absorption bezieht. Das dort Gesagte gilt nämlich nur, wenn das ganze emittierende und reabsorbierende System wie im Falle eines Fixsterns so weit vom Beobachter entfernt ist, daß es als punktförmig erscheint, oder wenn es, wie in dem von Franck* beschriebenen Falle, vollständig in einer mattierten Hülle eingeschlossen ist: beide Male geht für den in einem bestimmten engen Winkelbereich Beobachtenden durch die wiederholten Streuprozesse keinerlei Energie verloren. Das ist aber durchaus nicht mehr zutreffend, wenn, wie in den meisten Laboratoriumsversuchen (oder auch bei Beobachtung der Sonne), die absorbierende Gasatmosphäre ein das leuchtende Zentrum umgebendes Volumen einnimmt, das unter einem beträchtlichen Öffnungswinkel erscheint. Ist das Primärlicht weiß, etwa von einer kleinen glühenden Kugel herrührend, so werden aus seinem Spektrum lediglich die Linien, die den Resonanzfrequenzen der Gashülle entsprechen, vielfach gestreut, und diese werden daher dem das leuchtende Zentrum direkt anvisierenden Beobachter dunkel (als Frauenhofersche Umkehrlinien) auf dem kontinuierlichen Grunde erscheinen, auch ohne echte Absorption, indem die selektive, auf enge Frequenzbereiche beschränkte Streustrahlung zwar für den Beobachter nicht verlorengeht, aber aus merklich anderen Richtungen zu ihm gelangt. Emittiert dagegen die Lichtquelle (wie bei einer Resonanzlampe) nur eine Resonanzlinie, so erhält man durch Abbildung die bekannte Erscheinung eines scharf begrenzten intensiven Lichtkerns, umgeben von einem diffusen Lichthof, der von sekundärer und tertiärer Resonanz herrührt, und dessen Energie dem Zentralbild entzogen ist. Diesen Umstand scheint P. Foote** bei seiner Kritik der Arbeit von Stuart***, in der die Intensität der Hg-Resonanzstrahlung als Funktion des Druckes beigemischten Wasserstoffes bestimmt und aus dem Halbwertdruck der Wirkungsradius des angeregten Hg-Atoms berechnet wird, nicht berücksichtigt zu haben.

Da nämlich Stuart die von seiner *R*-Lampe ausgehende Strahlung photographiert und auf seinem Photogramm den zentralen Schwärzungsfleck, d. h. das Bild des Ortes, an dem in der *R*-Lampe primäre Resonanz angeregt wird, photographiert, nicht aber dabei über die gesamte

* A. a. O.
** P. D. Foote, Phys. Rev. (2) **30**, 288, 1927.
*** H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

Schwärzung des umgebenden Hofes integriert, so kommt bei ihm sekundäre und tertiäre Resonanzemission praktisch überhaupt nicht in Betracht*. Ist der primär in der Beobachtungsrichtung emittierte Energiebetrag der Resonanzstrahlung $= J$, so ist der aus ihm durch Streuung beim Durchsetzen des zwischenliegenden Dampfraums verlorengehende Betrag $(1 - f)J$** und die in ihm verbleibende Energie $f.J$. Die letztere direkt mit J proportionale Größe kommt bei Stuart zur Messung: ist sie infolge Vermehrung des H_2-Druckes auf die Hälfte des Höchstwertes gesunken, so ist dieser Halbwertdruck nicht — wie Foote sagt — ein Maß dafür, daß die totale aus der Resonanzlampe austretende Strahlung nunmehr halb so intensiv ist wie in Abwesenheit des Wasserstoffs, sondern dafür, daß nun wirklich die Wahrscheinlichkeit für ein primär erregtes Atom entweder zu emittieren oder durch Stoß ausgelöscht zu werden, gleich groß ist. Daher scheint uns die von Foote an der Stuartschen Rechnung angebrachte Korrektur nicht zulässig***, und es muß — sofern die sonstigen von Stuart gemachten Annahmen und seine Messungen nicht als unrichtig nachgewiesen werden — der von ihm angegebene Halbwertdruck des Wasserstoffs $= 0{,}217$ mm (statt 0,434 mm bei Foote) und dementsprechend der Stoßradius des Hg-Atoms im 2^3P_1-Zustand $\sim 5.10^{-8}$ cm (statt $\sim 2.10^{-8}$ cm bei Foote) als richtig angesehen werden.

Physikalisches Institut der Universität Berlin, 10. Oktober 1928.

---

* Nur wenn der zur Abbildung gelangende Primärlichtfleck einen relativ sehr großen Durchmesser hat, derart, daß für die meisten Punkte im Innern dieses Fleckes praktisch der ganze „Lichthof" sich mit dem zentralen Bild auf der Platte überlagert, würde wirklich das sekundäre Licht mit zur Messung gelangen und also die Footesche Rechnungsweise richtig sein. Bei der Stuartschen Versuchsanordnung ist das aber nicht der Fall.

** In der von Foote verwandten Bezeichnungsweise.

*** Für den Unterschied zwischen den beiden Angaben über die Stoßradien ist noch die zweite Footesche Annahme zu berücksichtigen, wonach alle Stöße (statt bei Stuart nur 70%) auslöschen; auch diese Annahme ist nach unserer Ansicht zum mindesten nicht einwandfrei begründet, worauf bei anderer Gelegenheit bereits eingegangen wurde (vgl. H. Klumb und Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. 52, 621, 1928).

Unpolare Bindung und Atomrefraktion. II.

Von **R. Samuel** in Breslau.

(Eingegangen am 6. Dezember 1928.)

Benutzt man bei der Berechnung der Molekularrefraktion organischer Moleküle anstatt des einen gebräuchlichen Wertes zwei verschiedene Refraktionsäquivalente für die Radikale, je nachdem, ob sie als der positivere oder der negativere Partner des Moleküls fungieren, so verschwinden eine Reihe bisher unerklärter Anomalien der Molekularrefraktion, wie Exaltationen, Depressionen oder die Notwendigkeit verschiedener Atomrefraktionen des N-Atoms in den Aminen und anderen Verbindungen. Ferner lassen sich dadurch gewisse Folgerungen über die Funktion der Partner unpolarer Moleküle gewinnen.

In dem früher veröffentlichten ersten Teil dieser Arbeit* konnte u. a. gezeigt werden, daß die Molekularrefraktion unpolarer anorganischer Moleküle gleichfalls in additive Konstanten der beteiligten Atome (Atomrefraktionen) zerlegt werden kann, so, wie es für organische Moleküle seit langem bekannt ist. Dieses Ergebnis wurde im wesentlichen durch die Einführung von zwei neuen Werten und die Ausschaltung eines älteren erreicht. Für das Sauerstoffatom wurden bisher zwei verschiedene Werte der Atomrefraktion angenommen, je nachdem es seine beiden negativen Valenzen (in unpolarer Bindung) durch zwei verschiedene Atome absättigt (Typ H_2O) oder durch ein einziges (Typ $>C=O$), also zur Doppelbindung übergeht. Es wurde nun ein neuer Wert für den Fall hinzugefügt, daß das O-Atom, wie im $(OH)'$-Ion** und anderen zusammengesetzten Ionen, seine eine Valenz in unpolarer Bindung absättigt, seine andere durch polare Bindung, d. h. durch Aufnahme eines freien Elektrons. Der zweite neu eingeführte Wert betraf das Wasserstoffatom. Bei ihm wurden an Stelle eines einzigen Wertes der Atomrefraktion zwei verschiedene Werte für das H^+- bzw. H^--Atom angegeben; andererseits konnte dafür der Refraktionswert des sogenannten „Hydroxylsauerstoffs" beseitigt werden, wie er in der organischen Chemie benutzt wurde und worunter man den des Sauerstoffs in der (unpolaren) Bindung

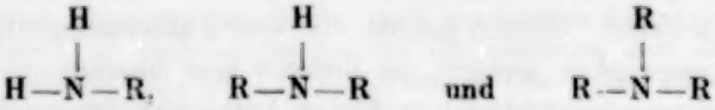
* ZS. f. Phys. **49**, 95, 1928 (zitiert als I).

** Wie in (I) soll X' bzw. X' ein Ion oder ein positiv bzw. negativ polar gebundenes Atom bedeuten, X^+ bzw. X^- positive bzw. negative unpolare Bindung. Was den physikalischen Sinn der verschiedenen Vorzeichen angeht, sei vorläufig auf die Diskussion in (I) verwiesen, einiges Weitere wird am Schluß dieser Arbeit ausgeführt. Die chemischen Symbole sollen gegebenenfalls gleichzeitig wieder als die der Molekular- bzw. Atomrefraktionen dienen.

≡C—O—H verstand. Es zeigte sich, daß unter diesen Umständen das lange gesuchte Additivitätsgesetz für anorganische unpolare Moleküle ohne weiteres in Erscheinung trat. Der Grundgedanke, von dem seinerzeit ausgegangen wurde, war dabei, jedem Atom nur so viele Werte der Atomrefraktion zuzuteilen, wie, je nach der Art der Bindung, seine Elektronenkonfiguration modifiziert werden kann.

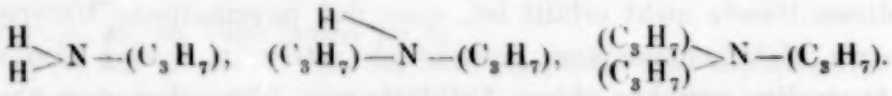
In der organischen Chemie ist die Additivität der Atomrefraktionen seit langem bekannt. Jedoch konnte von einem allgemeingültigen Gesetz keineswegs gesprochen werden, es bestand eine überaus große Anzahl von Ausnahmen. In zahlreichen Fällen hatte sich herausgestellt, daß die beobachteten und berechneten Molekularrefraktionen keineswegs übereinstimmen. Man konnte sich nur durch die Einführung von Hilfsgrößen weiterhelfen und sprach von Exaltationen, wenn der beobachtete Wert höher, von Depressionen, wenn er tiefer als der berechnete lag. Wir müssen dabei jedoch zwei Arten derartiger Anomalien unterscheiden. Eine Exaltation nennt man es z. B. auch, wenn ein C-Atom von einer Einfachbindung zu einer Mehrfachbindung (Äthylen, Acetylen) übergeht. Eine solche Exaltation hat einen physikalischen Sinn und bedeutet, daß dem zweifach und dem dreifach gebundenen C-Atom verschiedene und höhere Werte der Atomrefraktion zukommen. Das kann man nicht als Anomalie bezeichnen. Anders liegen aber die Fälle, in denen z. B. dem Stickstoffatom ein verschiedener Refraktionswert zugeteilt werden muß, wenn die Bindung in jeder Hinsicht gleich bleibt und nur der Bindungspartner geändert wird. Stickstoff ist ein typisches Beispiel, denn gerade die für ihn ermittelten Refraktionsäquivalente ergeben zusammen mit den als Sonderfälle und als unerklärte Exaltationen verzeichneten eine so große, kaum übersehbare Zahl von Atomkonstanten des Stickstoffs, daß hier von einem Gesetz der Additivität von konstanten Atomrefraktionen schlechterdings kaum noch gesprochen werden kann. Andererseits steht aber fest, daß das Gesetz für andere Atome streng gültig ist, d. h., daß das Refraktionsäquivalent des gleichen Atoms in den Molekularrefraktionen der verschiedensten Verbindungen immer wieder den gleichen Wert hat. In den Fällen, in denen dieses Gesetz nicht erfüllt ist, ohne daß physikalische Unterschiede, wie etwa Mehrfachbindungen, ersichtlich wären, muß man also von echten Anomalien sprechen, deren Aufklärung zu neuen Aussagen über den Bau der Moleküle führen könnte. Unter Exaltationen und Depressionen wollen wir im folgenden, wie es auch in einem Teil der Literatur gebräuchlich ist, nur diese Fälle verstehen.

Wir gehen von den Aminen aus. Bei ihnen nämlich zeigte es sich frühzeitig, daß die Wiedergabe der beobachteten Molekularrefraktionen mit Hilfe der bisherigen Betrachtungsweise und Werte überhaupt nicht ohne weiteres möglich war. Man mußte vielmehr, um die berechneten Werte den beobachteten einigermaßen anzupassen, zu einer Zusatzannahme greifen und dem Stickstoffatom in den primären, sekundären und tertiären Aminen*



drei verschiedene Werte der Atomrefraktion zuweisen, und zwar die stark voneinander abweichenden Werte 2,32 bzw. 2,50 bzw. 2,84. Diese Zusatzannahme ist kaum zu rechtfertigen. Jede atomphysikalische Betrachtungsweise wird darin, daß die Berechnung z. B. beim C-Atom mit einem Wert auskommt, beim N-Atom allein für die Amine drei verschiedene benutzt, eine ernste Schwierigkeit sehen. Der Einfluß des Partners muß entweder immer in Erscheinung treten oder immer sekundärer Art sein. Die in (I) gegebene Beschreibung der unpolaren Bindung wäre mit der gemachten Zusatzannahme gleichfalls schwer zu vereinigen.

Alle Versuche, zwischen den drei verschiedenen N-Äquivalenten eine gesetzmäßige Beziehung zu finden, verliefen zunächst fruchtlos. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß jene Ziffern selbst wieder Mittelwerte sind. Wollte man nach der bisher benutzten Methode die Molekularrefraktionen genau darstellen, so müßte man auch noch in den Reihen der primären, sekundären und tertiären Amine verschiedene N-Äquivalente einführen. Hält man nämlich die Werte für die Radikale und Wasserstoff fest, so schwankt der Wert des N-Äquivalents in den Reihen der primären Amine (angegebener Mittelwert 2,32) zwischen 2,21 und 2,46, in den der sekundären Amine (Mittelwert 2,50) zwischen 2,27 und 2,69, und in den der tertiären Amine (Mittelwert 2,84) zwischen 2,70 und 3,01. Geht man jedoch von den gemittelten N-Werten zu dem empirischen Material zurück, so drängt sich sofort ein merkwürdiger Umstand auf. Wir greifen eine beliebige Aminreihe heraus, etwa die drei Propylamine:



Mol.-Refr. beob.:	Propylamin 19,43	Dipropylamin 33,53	Tripopylamin 47,61

* R bedeutet ein Radikal wie C_nH_{2n+1}.

Geht man in einer solchen Reihe so vor, wie es die bisherige Betrachtungsweise prinzipiell vorschreibt, d. h. benutzt man die Werte 2,42 für C, 1,10 für H, also 14,95 für die Gruppe C_3H_7, so bleiben für N die ungemittelten Äquivalente

2,28 2,52 2,75

übrig, d. h. das N-Äquivalent wächst in einer solchen Aminreihe beim Übergang vom primären zum sekundären und vom sekundären zum tertiären Amin um den gleichen Betrag.

Dieser bisher noch nicht berücksichtigte Umstand war ein deutlicher Hinweis darauf, daß hier noch eine tiefere Gesetzmäßigkeit verborgen zu sein scheint. Es lag nun nahe, anstatt mit den N-Äquivalenten mit den empirischen Molekularrefraktionen selbst zu rechnen. Zu diesem Zweck vermindern wir die des Propylamins um 2 H-Äquivalente*, die des Dipropylamins um 1 H-Äquivalent, bilden also die Refraktionsäquivalente der Atomgruppen

$>N-(C_3H_7)$, $(C_3H_7)-\overset{|}{N}-(C_3H_7)$, $(C_3H_7)-N<\begin{matrix}(C_3H_7)\\(C_3H_7)\end{matrix}$.

17,23 32,43 47,61

Bildet man zwischen diesen Werten die Differenzen, mit anderen Worten, prüft man nach, welchen Anteil eine neu in das Molekül eintretende (C_3H_7)-Gruppe zur Molekularrefraktion der gesamten Moleküle beisteuert, so ergibt sich 15,20 bzw. 15,18, anstatt 14,95. Für die Atomrefraktion des Stickstoffs bleibt dann der Wert von 2,03 übrig. Dieser Wert bleibt auch in den anderen Aminreihen konstant, wenn man dort in der gleichen Weise vorgeht.

Mit Ausnahme des Diisobutylamins, dessen Wert bei beiden Berechnungen so stark aus der Reihe der anderen herausfällt, daß man an einen Beobachtungsfehler denkt, kann, wie Tabelle 1 zeigt, die Molekularrefraktion der Amine mit Hilfe einer einzigen Atomrefraktion für N ganz erheblich besser wiedergegeben werden, als bei Benutzung der drei bisher gebräuchlichen, sobald man andere Zahlen für die Radikale wählt. In der Wahl dieser neuen Refraktionsäquivalente der Radikale, wir wollen sie kurz Gruppenwerte nennen, liegt vorerst eine gewisse Willkür. Gelingt es aber, zu zeigen — und das wird weiter unten geschehen —, daß die neuen Gruppenwerte und der neue Wert der Atomrefraktion für N physikalisch sinnvoll sind und die älteren Werte auch bei allen anderen Molekülen gleich gut oder besser zu vertreten vermögen, so wird man in

* Die Atomkonstanten von H, C und O wurden bereits in I behandelt.

Tabelle 1.

Verbindung	Strukturforme	Molekularrefraktion				
		Beobachtet	Ältere Berechnung mit 3 N-Äquivalent	Differenz zur Beobachtung	Neue Berechnung mit 1 N-Äquivalent	Differenz zur Beobachtung
Diäthylamin . . .	$(C_2H_5)_2>N-H$	24,23	24,28	+ 0,05	24,25	+ 0,03
Triäthylamin . .	$(C_2H_5)_2>N-(C_2H_5)$	33,70	33,86	+ 0,16	33,72	+ 0,02
Propylamin . . .	$(C_3H_7)-N<^{H}_{H}$	19,43	19,47	+ 0,04	19,41	− 0,02
Dipropylamin . .	$(C_3H_7)_2>N-H$	33,53	33,50	− 0,03	33,51	− 0,02
Tripropylamin . .	$(C_3H_7)_2>N-(C_3H_7)$	47,61	47,69	+ 0,08	47,63	+ 0,02
Isobutylamin . .	$(i\text{-}C_4H_9)-N<^{H}_{H}$	24,02	24,09	+ 0,07	24,00	− 0,02
Diisobutylamin . .	$(i\text{-}C_4H_9)_2>N-H$	42,90	42,74	− 0,16	42,69	− 0,21
Triisobutylamin .	$(i\text{-}C_4H_9)_2>N-(i\text{-}C_4H_9)$	61,45	61,55	+ 0,10	61,38	− 0,07

der neuen Darstellungsweise einen Fortschritt erblicken dürfen, der es gestattet, Folgerungen, die daraus zu ziehen sind, mit einiger Sicherheit auszusprechen.

Wir beschränken uns aus räumlichen Gründen nicht nur bei den Aminen, sondern auch weiterhin in dieser Arbeit auf die Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isobutylgruppe. Die Abweichungen, die sich bei den Aminen für die Radikale ergeben haben, zeigt die folgende Zusammenstellung:

	C_2H_5	C_3H_7	$i\text{-}C_4H_9$
Alte Refraktionsäquivalente .	10,34	14,95	19,57
Neue „	10,57	15,20	19,79

Es erhebt sich die Frage, ob diese Änderung der Berechnungsmethode physikalisch sinnvoll ist und ob sie nicht zu einem Konflikt bei den Molekülen führt, deren Molekularrefraktion mit den alten Werten dargestellt werden kann. Nur wenn beide Fragen befriedigend beantwortet worden sind, wird man in dem in der Tabelle 1 der Amine zusammengefaßten Resultat einen Fortschritt erblicken dürfen, der die Grundlage für weitere Folgerungen bilden kann.

Die oben als „alte Refraktionsäquivalente" bezeichneten Zahlen werden heute in der organischen Chemie ausschließlich benutzt. Es sind das die Werte, die Eisenlohr* an Hand zahlreicher Messungen, unter anderen besonders von Brühl, neu berechnet hat. Sie sind dadurch charakterisiert, daß sie Mittelwerte sind, d. h. man hat die Zahlen so bestimmt, daß sie sich den beobachteten Werten am besten anpassen. Will man jedoch Beziehungen zu den Strukturen der Atome und Moleküle herstellen, so kann diese Methode der Mittelwertsbildung über Refraktionsäquivalente von Atomen, die sich möglicherweise in ganz verschiedenen Bindungsverhältnissen befinden, nicht weiterführen und wir werden später, wie bei den Aminen, auf das empirische Material zurückgehen müssen.

Um die Frage nach dem physikalischen Sinn jener Änderung der Gruppenwerte beantworten zu können, müssen wir zunächst noch mit einigen Worten auf die charakteristischen Eigenschaften jener kurz als Radikale bezeichneten Atomgruppen vom Typ CN, C_nH_{2n+1} u. a. eingehen. Wir benutzen dazu zunächst die Sprache der korrespondenzmäßigen Quantentheorie und geben auf die Ergebnisse der Quantenmechanik am Schluß dieser Arbeit noch kurz ein. Die folgenden Ausführungen bilden gleichzeitig eine Ergänzung der früher im ersten Teil vorgetragenen Ansichten.

Alle im ersten Teil behandelten Moleküle sind dadurch gekennzeichnet, daß, wie wir es ausdrückten, die Restkonfiguration des Zentralatoms abgeschlossen ist, d. h. lediglich aus vollen Schalen, Untergruppen und Teiluntergruppen des Bohr-Stonerschen Systems besteht, wenn man die in der unpolaren Bindung beanspruchten Valenzelektronen nicht mehr dem Zentralatom zurechnet, sondern sie auch dann als abgebaut bezeichnet, wenn der Grenzfall der polaren Bindung noch nicht erreicht ist. Diese einfache Kennzeichnung steht natürlich in einem ursächlichen Zusammenhang zu neueren Ergebnissen der Quantenmechanik, die gleichfalls sowohl Zweier-, wie auch Vierergruppen von Elektronen in den Atomen und in den Molekülen feststellt. Es zeigte sich ferner, daß sich unpolare Moleküle auch in bezug auf ihr magnetisches Verhalten im allgemeinen qualitativ genau so beschreiben lassen, als wäre die Bindung polar, als wären die Valenzelektronen vollkommen von dem Zentralatom

* F. Eisenlohr, ZS. f. phys. Chem. **75**, 585, 1911 und **79**, 129, 1912; weitere Literatur vgl. F. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen (Stuttgart 1911). Die Beobachtungswerte stammen aus diesen Zusammenstellungen, soweit nicht anders bemerkt.

abgelöst. Im besonderen wiesen wir schon auf das Molekül ClO_3 als Beispiel hin, das bei unpolarer Bindung paramagnetisch ist, da nach Abzug der vier beanspruchten Valenzelektronen des Cl eine nicht voll besetzte Teiluntergruppe übrig bleibt. So konnten wir den Begriff der Restkonfiguration des Zentralatoms zur Abgrenzung dieser unnormalen Moleküle heranziehen, um so mehr, als Zweideutigkeiten ausgeschlossen sind, da unabgeschlossene Restkonfigurationen des negativen Partners niemals auftreten. Von den verschiedenen Wertigkeitsstufen des positiven Cl werden wir also z. B. KOCl, KOClO und $KOClO_3$ als Moleküle mit abgeschlossener Restkonfiguration des Zentralatoms ansehen, denn von den sieben Valenzelektronen des Cl bleibt bei Beanspruchung von 1, 3 und 7 nur eine gerade Zahl (bzw. die Konfiguration des Ne) zurück, so daß nur vollständige Teiluntergruppen übrig bleiben. Dagegen führen die geraden Valenzzahlen des Cl wie in ClO_2 und Cl_2O_6 zu unabgeschlossenen Restkonfigurationen.

Es ist eine auffällige Tatsache, daß die Moleküle mit unabgeschlossener Restkonfiguration des Zentralatoms unter normalen Bedingungen nicht unverändert im freien Zustand zu finden sind; entweder ergänzen sie ihre Konfiguration durch Aufnahme eines Elektrons und gehen als Ion in Lösung, wie z. B. $(CN)'$, oder sie polymerisieren, je zwei schließen sich zu einem stabileren Gebilde zusammen. Von den Ionen abgesehen, existieren so, um nur einige geläufige Beispiele zu nennen:

CN	als C_2N_2,
HgCl(Br, J)	„ $Hg_2Cl_2(Br_2, J_2)$,
OH	„ H_2O_2,
NO_2	„ N_2O_4,
CH_3	„ C_2H_6.

Das Verhalten dieser Moleküle stimmt ganz mit dem überein, das wir an solchen Atomen beobachten, die Elektronenaffinität besitzen. Auch sie treten unter normalen Bedingungen als binäre Moleküle wie O_2, Cl_2 usw. auf. Das J_2 z. B. beginnt von $\sim 500^0$ C ab zu zerfallen, und oberhalb $\sim 1200^0$ sind etwa 65 % der Moleküle dissoziiert. Das gleiche Verhalten zeigt z. B. NO_2. Oberhalb 150^0 ist seine Formel in der Tat NO_2, und der Dampf dieses Moleküls mit unabgeschlossener Restkonfiguration ist gefärbt*. Mit sinkender Temperatur verschwindet die

* Auch die Farbe, d. h. das Vorkommen von Energiezuständen, die dem Normalzustand so eng benachbart sind, daß sie schon durch Aufnahme „sichtbarer" Lichtquanten erreicht werden können, ist fast immer ein Kennzeichen besonders

Farbe allmählich, und die Zahl der Moleküle, die, dem Molekulargewicht entsprechend, in der Form N_2O_4 auftreten, nimmt ständig zu. Der Schmelzpunkt von NO_2 liegt bei -11^0. NO, dessen Schmelzpunkt tiefer, bei -147^0 liegt, zeigt bereits bei Zimmertemperatur keine Polymerisation mehr, wohl aber bei tiefen Temperaturen. Während zwischen NO_2 und $(NO_2)_2$ ein wohldefiniertes thermodynamisches Gleichgewicht besteht und NO_2 daher relativ stabil ist*, ist bei anderen derartigen Verbindungen, wie dem neutralen CN, OH usw., das Gleichgewicht in der Richtung der polymerisierten Moleküle so stark verschoben, daß die einfachen Moleküle nur spektroskopisch, nicht aber in chemisch faßbaren Mengen bekannt sind. Es bestehen mannigfaltige Übergänge der Stabilität, die sich aus der Elektronenkonfiguration leicht erklären lassen**.

Hierher gehören nun auch die Radikale wie CN und die Kohlenwasserstoffe vom Typ C_nH_{2n+1}. In der Chemie ist eine gewisse Ähnlichkeit dieser Atomgruppen mit den elektroaffinen Atomen bekannt. Wir wollen diesen Gedanken auf die atomphysikalische Betrachtungsweise übertragen und den einwertigen Radikalen auch weiterhin ähnliche Eigenschaften wie den Halogenen zuschreiben. Diese besitzen sowohl die Fähigkeit, ein Elektron (in polarer oder unpolarer Bindung) aufzunehmen, wie auch die, ein Elektron oder mehrere in unpolarer Bindung abzugeben. Fungieren sie negativ, so streben sie die volle Konfiguration des abgesättigten Moleküls an, fungieren sie positiv, so wird eine der niedrigeren abgeschlossenen Konfigurationen hergestellt, bei denen eine Untergruppe der Außenschale unbesetzt bleibt.

Es sei nun angenommen, daß die Ähnlichkeit sich nicht nur auf die Polymerisation erstreckt, sondern daß ihr eine tiefere Bedeutung zukommt. Wir wählen als Prototyp eines derartigen Radikals die (CN)-Gruppe. In der hier gewählten Ausdrucksweise würde man sagen: Die Elektronenkonfiguration des N wird dadurch aufgefüllt, daß dieses drei der vier Elektronen des C beansprucht. Das C-Atom bleibt daher als positives Zentralatom mit unabgeschlossener Restkonfiguration zurück. Das bedingt

---

lockerer Bindung eines Außenelektrons. Sie tritt daher außer in Verbindung mit Atomen mit hoher Ordnungszahl vornehmlich bei Molekülen mit unabgeschlossener Restkonfiguration auf (bei denen einzelne Elektronen an der Bindung nicht teilnehmen), unabhängig davon, ob polare oder unpolare Bindung vorliegt.

* Über den Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration, in diesem Falle des Stickstoffs, vgl. die Diskussion bei H. Lessheim und R. Samuel, „Die Valenzzahl" (Berlin 1927), Abschn. D, die quantenmechanische Stütze der dort vorgetragenen Anschauung bei H. Lessheim, ZS. f. Phys. **51**, 828, 1928.

** H. Lessheim und R. Samuel, l. c.

die Reaktionsfähigkeit der CN-Gruppe. Ein stabilerer Zustand wird erreicht, wenn die Abgeschlossenheit der Konfiguration des C-Atoms hergestellt wird. Das geschieht, wenn entweder das letzte Elektron des C gleichfalls durch einen negativen Partner beansprucht wird, in diesem Falle ist die CN-Gruppe der positive Partner eines Molekülverbandes, wie im Chlorcyan (CN)Cl oder im Rhodankalium von der Formel K—S—(CN). Oder aber das einzelne Valenzelektron der (CN)-Gruppe erfährt eine Kompensation, indem diese selbst negativ auftritt, also ein weiteres, zehntes Elektron übernimmt oder beansprucht, wie im K(CN), H(CN) usw. In diesem Falle bilden also das ursprünglich unbeschäftigte Valenzelektron der Gruppe und das überzählig hinzukommende des positiven Partners eine weitere Zweiergruppe, wie sie ja in jeder Schale auftritt, und deren Stabilität durch die Existenz des (CN)'-Ions eindrucksvoll demonstriert wird. (Als positives Ion tritt die Gruppe wieder ebensowenig auf wie das Cl-Atom.) Die Elektronenterme im CN-Bandenspektrum stimmen mit denen im Spektrum der Halogen- bzw. Alkaliatome weitgehend überein. Die Bestandteile der (CN)-Molekel, die beiden Kerne, die inneren Elektronenschalen und die die Bindung bewirkenden acht Elektronen, die bei einer zweiatomigen Molekel ohnehin als gemeinsame Schale angesprochen werden*, bilden also vermutlich gegenüber dem unbeschäftigten Valenzelektron einen einheitlichen Körper, ähnlich wie der Atomrumpf des Alkaliatoms gegenüber seinem Leuchtelektron. Da nun auch das chemische Verhalten darauf hinweist, wollen wir den folgenden Ausführungen die Annahme zugrunde legen, daß es sich hier in der Tat um ein elektroaffines Molekül handelt. Durch diese Bezeichnung soll zum Ausdruck gebracht werden, daß die (CN)-Gruppe, wenn sie als Ganzes auftritt, als eine Einheit zu behandeln ist. Es kann dann nicht mehr von einer Wertigkeit des C oder des N gesprochen werden, sondern dieses aus zwei Atomrümpfen, einer gemeinsamen stabilen Elektronenkonfiguration und einem überzähligen Elektron bestehende Gebilde wird als unteilbares Ganzes angesehen. Natürlich wird dieser Auffassung eine Grenze gezogen sein, die zusammengesetzte Natur der Gruppe muß sich gleichfalls bemerkbar machen, aber die Behandlung des (CN) als elektroaffines Molekül ist mindestens in dem gleichen Sinne berechtigt, wie man das Ammoniumion als „synthetisches Alkaliion" ansieht. Da die CN-Gruppe bald mit ausgesprochen positiven, bald mit ebenso ausgesprochen negativen Atomen reagiert, scheint diese

* Vgl. (I).

Darstellung auch dem chemischen Sachverhalt näher zu kommen, als die andere, die noch möglich wäre und die den beiden Atomen des Radikals in den beiden zu unterscheidenden Fällen jedesmal eine andere Funktion zuweist und diesem selbst daher eine wechselnde Struktur. Die positiv reagierende CN-Gruppe wäre danach — immer in unpolarer Bindung — mit positivem C und negativem N, die negative mit negativem C und positivem N zu schreiben. Dazu kommen noch die Gründe, die die Existenz des negativ fungierenden C-Atoms immer mehr problematisch erscheinen lassen und auf die bereits in (I) hingewiesen wurde. Hier sei nur noch kurz erwähnt, daß, während alle anderen elektroaffinen Atome verkehrte Grundterme aufweisen, C das einzige mit einem regelrechten wäre. Es wäre also das einzige von ihnen, bei dem weniger als die Hälfte der möglichen $p =$ Elektronen vorhanden sind und das mehr als die Hälfte dieser Elektronen binden müßte, um zur Edelgaskonfiguration zu kommen. Schon deshalb dürfte das isolierte C-Atom nur in seltenen Ausnahmefällen als negativer Partner auftreten.

Die chemische Ähnlichkeit der (CN)-Gruppe mit den Halogenatomen ist bekannt. Sie äußert sich darin, daß beide sich gegenseitig vertreten können. Darauf, daß sowohl die Halogene wie auch die (CN)-Gruppe unter normalen Bedingungen polymerisiert auftreten, wurde schon hingewiesen. Indem man die bei anorganischen Molekülen geläufigen Gedankengänge auf organische ausdehnt und von einer positiven und negativen Funktion der einheitlichen Gruppe spricht, je nachdem eine stabilere Konfiguration durch Abbau der eigenen oder durch Beanspruchung fremder Elektronen erreicht wird, wird die Ähnlichkeit mit dem in unpolarer Bindung nicht nur negativ, sondern auch positiv auftretenden Halogen nur deutlicher gemacht.

In den metallorganischen Verbindungen ist der negative Charakter der Radikale eindeutig gegeben. Hier liegen die Verhältnisse ganz besonders klar und zeigen, daß genau die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten, die in Teil I dieser Arbeit früher diskutiert wurden. In der Tabelle 2 sind nach den von Hein und seinen Mitarbeitern* ausgeführten Messungen die Leitfähigkeiten einiger Alkalialkyle zusammengestellt. Wieder zeigt sich, daß das Alkaliatom mit höchster Ionisierungsspannung sein Valenzelektron noch nicht völlig abgegeben hat. Während z. B. $Na(C_2H_5)$ und $K(C_2H_5)$ auf polaren Bau des Moleküls schließen lassen, zeigt Lithiumäthyl das für unpolare Verbindungen kennzeichnende Verhalten, wie

* F. Hein u. Mitarb., ZS. f. anorg. Chem. **141**, 161, 1924.

überhaupt der salzartige Charakter der Verbindungen mit abnehmender Ionisierungsspannung des Zentralatoms zunimmt. Die Übereinstimmung mit den Messungen von Biltz und seinen Mitarbeitern, die wir in Teil I ausführlich besprachen, ist vollkommen gewahrt. So wird man sofort einen zweiten Schluß hinzufügen dürfen. Da gegenüber den gleichfalls einwertigen Halogenen alle Alkaliatome und selbst Atome mit beträchtlich höherer Ionisierungsspannung als Partner in rein polarer Bindung auftraten, ist die Elektronenaffinität der einfachen elektroaffinen Moleküle erheblich geringer als etwa die der Halogene anzusetzen.

Tabelle 2.

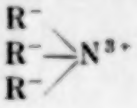
	$Li(C_2H_5)$	$Na(C_2H_5)$	$K(C_2H_5)$
Spez. mol. Leitf. bei 50° in Zinkäthyl gelöst	0,000 75	0,0178	0,0351
In reiner Schmelze . . .	Nichtleiter	Leiter	Leiter

Wir wenden nun das im ersten Teil dieser Arbeit benutzte Prinzip auch auf die Radikale an. Genau wie etwa dem Jod in den beiden unpolaren Molekülen AgJ und JCl eine verschiedene Atomrefraktion zukommen müßte, weil es in ihnen einmal den negativeren und einmal den positiveren Partner darstellt, werden wir als Refraktionsäquivalent eines Radikals R zwei verschiedene Gruppenwerte R^+ und R^- einführen, je nach seiner positiveren oder negativeren Funktion im Molekül. In den bisher benutzten Gruppenwerten, die wir zur Unterscheidung $\overline{R}$ nennen wollen, sehen wir eine Art von Mittelwert aus den beiden Größen R^+ und R^-; nur ist diese Mittlung, da sie zu einer Zeit vorgenommen wurde, in der man die verschiedene Funktion der Radikale noch nicht berücksichtigen konnte, an einem mehr oder minder zufällig ausgewählten Material vorgenommen worden (11 Kohlenwasserstoffe, 12 Aldehyde und Ketone, 12 Säuren, 12 Alkohole, 12 Ester*), so daß eine systematische Beziehung zwischen $\overline{R}$ und R^+ bzw. R^- nicht erwartet oder angegeben werden kann.

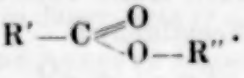
In den Aminen hatten wir als Atomrefraktion des H den Wert 1,10, also den des H^- benutzt. Damit ist bereits der Stickstoff als der positivere Partner der Amine festgelegt. Daher müssen die oben in den Aminreihen aufgefundenen neuen Gruppenwerte als die der negativ fungierenden Radikale, als die R^--Werte, angesehen werden. Fügt man

* F. Eisenlohr, l. c.

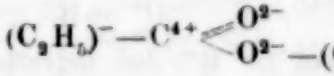
den Strukturformeln die Zeichen für die Funktion der Partner eines Molekülverbandes hinzu, so hat man ein Amin also etwa in der Form



zu schreiben. Der nächste Schritt muß darin bestehen, auch die R⁺-Werte der Radikale zu ermitteln. Hierzu benutzen wir die Ester der einbasischen Säuren. Ihre Strukturformel lautet



Hier ist offenbar die an Sauerstoff gebundene Gruppe R″ als positiver Teil anzusehen, dessen Konfiguration also durch unpolaren Abbau edelgasähnlich wird, da das einzelne Valenzelektron des Radikals vom O-Atom beansprucht wird. Das gleiche gilt von dem zentralen C-Atom, das gleichfalls an Sauerstoff gebunden ist. Daher ist dann die R′-Gruppe als negativerer Partner anzusprechen, der — zunächst immer in der vorquantenmechanischen Ausdrucksweise — den Abschluß seiner Konfiguration durch Aufbau erreicht, wobei er selbst ein Elektron des C-Atoms beansprucht. Entsprechend schreiben wir daher die Strukturformel etwa des Propionsäureäthylesters in folgender Weise:



Nebenbei sei darauf hingewiesen, daß zum Beispiel Ester mit der gleichen Bruttoformel verschiedene Molekularrefraktionen besitzen. So ist die Bruttoformel $C_4H_8O_2$ für den Essigsäureäthylester $(CH_3).COO.(C_2H_5)$ und den Propionsäuremethylester $(C_2H_5).COO.(CH_3)$ gleich, ihre beobachteten Molekularrefraktionen betragen aber 22,38 und 22,13; ebenso verhält es sich mit dem Propionsäureäthylester $(C_2H_5).COO.(C_2H_5)$ und dem Essigsäurepropylester $(CH_3).COO.(C_3H_7)$ mit den Molekularrefraktionen 26,84 und 26,99 u. a. Nimmt man nicht eine verschiedene — positivere bzw. negativere — Funktion der Radikale und demensprechend stets gleiche Refraktionsäquivalente an, so bleiben derartige Unterschiede der Isomere grundsätzlich unerklärlich.

Unbekannt ist jedoch noch der Wert für die Gruppe ($>C=O$). In der üblichen Darstellung wird ihr Refraktionsäquivalent zu 4,63 (C-Äquivalent + doppelt gebundenen Carbonylsauerstoff) angegeben. Aber dieser Wert ist selbst wieder nur unter Benutzung der $\bar{R}$-Werte abgeleitet. Da der R^--Wert für (C_3H_7) bereits bekannt ist, können wir den der ($>C=O$)-Gruppe der direkten Messung entnehmen. Aus der Molekularrefraktion

20,64 des normalen Butylaldehyds $(C_3H_7)-C\lessgtr^{O}_{H}$, bei dem das Radikal offenbar wieder die gleiche Funktion gegenüber dem zentralen C-Atom ausübt, wie das O-Atom, ergibt sich bei Abzug der Werte für C_3H_7 und H der Gruppenwert $20{,}64 - (15{,}20 + 1{,}10) = 4{,}34$ für die $(>C{=}O)$-Gruppe. Der für die Atomgruppe $\left(_{-O}{>}C{=}O\right)$ beträgt dann 5,98.

Da keine Refraktionsmessungen an Aminen vorliegen, bei denen die Methylgruppe das Radikal bildet, fehlte oben noch der R^--Wert für (CH_3). Er ist leicht z. B. aus dem Acetaldehyd

$$(CH_3)-C\lessgtr^{O}_{H}$$

zu berechnen. Man erhält den $(CH_3)^-$-Wert, indem man die beobachtete Molekularrefraktion des Acetaldehyds — 11,56 — um die oben genannten Werte des H^- und $(>C{=}O)$ vermindert. Dann ist der R^--Wert der Methylgruppe zu 6,12 festgelegt.

Nunmehr können die Werte R^+ für die Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isobutylgruppe ohne weiteres aus einer Reihe von Estern bestimmt werden, z. B. aus der der Essigsäure, deren Formel unter Benutzung der Funktionssymbole als

$$(CH_3)^--C^{4+}\lessgtr^{O^{2-}}_{O^{2-}-R^+}$$

zu schreiben ist. Indem man für R^+ das betreffende Radikal einsetzt und die beobachtete Molekularrefraktion um den Betrag $12{,}10 = (CH_3)^- + (>C{=}O) + (-O-)$ vermindert, erhält man folgende Aufstellung:

	$(CH_3)^-.COO.(CH_3)^+$ Essigsäure-methylester	$(CH_3)^-.COO.(C_2H_5)^+$ Essigsäure-äthylester	$(CH_3)^-.COO.(C_3H_7)^+$ Essigsäure-propylester	$(CH_3)^-.COO.(i\text{-}C_4H_9)^+$ Essigsäure-i-butylester
Molekularrefraktion . .	17,65	22,38	26,98	31,61
Anteil des positiven Radikals	5,55	10,28	14,89	19,51

Zur bequemeren Übersicht sind in Tabelle 3 noch einmal alle Werte für R^+, R^- und $\overline{R}$ zusammengestellt. Es gilt stets die Beziehung $R^- > \overline{R} > R^+$.

Tabelle 3.

	(CH_3)	(C_2H_5)	(C_3H_7)	$(i\text{-}C_4H_9)$
R^- . . .	6,12	10,57	15,20	19,79
$\overline{R}$ . . .	5,72	10,34	14,95	19,57
R^+ . . .	5,55	10,28	14,89	19,51

Nach der endgültigen Festsetzung der Gruppenwerte haben wir uns zu beschäftigen:

1. mit solchen Fällen, bei denen die älteren Werte $\overline{R}$ eine befriedigende Wiedergabe der Molekularrefraktion gestatten — vielfach, weil sowohl positive wie negative Radikale im Molekül auftreten und die Unterschiede der R^+- und R^--Werte sich teilweise aufhoben. Hier wird zu zeigen sein, daß die neuen Werte gleich gut geeignet sind; ferner
2. mit solchen Fällen, in denen, wie in den schon behandelten Aminen, die neuen Werte eine bessere Darstellung der gemessenen Werte gestatten.

Als Beispiel der ersten Klasse führen wir zuerst in Tabelle 4 eine weitere Reihe von Estern an, dann in Tabelle 5 einige primäre Alkohole.

Tabelle 4.

Verbindung	Strukturformel	Molekularrefraktion		
		Beob.	Ältere Berechnung	Neue Berechnung
Propionsäureäthylester . .	$(C_2H_5)-C\lessgtr^{O}_{O-(C_2H_5)}$	26,84	26.94	26,83
n-Buttersäureäthylester . .	$(C_3H_7)-C\lessgtr^{O}_{O-(C_2H_5)}$	31,47	31,56	31,46
i-Valeriansäureäthylester .	$(i\text{-}C_4H_9)-C\lessgtr^{O}_{O-(C_2H_5)}$	36,06	36,18	36,05
Propionsäuremethylester .	$(C_2H_5)-C\lessgtr^{O}_{O-(CH_3)}$	22,13	22,32	22,10

Tabelle 5.

Alkohole $R^+-(OH)^-$	Molekularrefraktion				
	Beob.	Ältere Berechnung	Differenz	Neue Berechnung	Differenz
$CH_3.OH$	8.22	8,35	+ 0,13	8,18	— 0,04
$C_2H_5.OH$	12,74	12,97	+ 0,23	12,91	+ 0,17
$C_3H_7.OH$	17,52	17,58	+ 0.06	17,52	0,0
$i\text{-}C_4H_9.OH$	22,18	22,19	+ 0,01	22,23	+ 0,05

Gerade bei den Estern, bei denen je ein positives und negatives Radikal auftritt, ist zu erwarten, daß auch die ältere Berechnung mit $\overline{R}$ gut passende Werte ergibt. Bei den Alkoholen ist es anders. Bei ihnen tritt lediglich ein positives Radikal auf. Da die Alkohole mit zur Bestimmung der $\overline{R}$-Werte gedient haben, diese also mit Rücksicht auf sie festgelegt sind, so muß die ältere Berechnung unter allen Umständen

zufriedenstellende Werte ergeben. Ebenso aber muß der Unterschied zwischen $\overline{R}$ und R^+ in der neuen Berechnung deutlich als Vergrößerung der Abweichung von der Beobachtung zutage treten, wenn der Gedankengang dieser Arbeit nicht richtig ist. Abgesehen aber vom Äthylalkohol — der bei beiden Berechnungen etwas herausfällt und für den sich daher eine neue Messung lohnen würde — zeigt die neue Berechnung fast durchweg bei Estern und Alkoholen eine kleine Verbesserung der berechneten Werte an Stelle einer Verschlechterung. Sie ist am deutlichsten beim Methylalkohol, weil die Differenz $\overline{R}-R^+$ gerade für die (CH_3)-Gruppe am größten ist, genau, wie es der empirische Befund verlangt. Diese Verbesserungen mögen gering sein, nicht zu vergleichen mit der bei den Aminen erzielten, und zum Teil hart an der Fehlergrenze liegen, sie beweisen doch aber, daß die neue Darstellung jedenfalls auch dort nicht schlechtere Dienste leistet, wo die ältere stets als eine befriedigende Darstellung der Wirklichkeit gegolten hat.

Genau das, was soeben über die primären Alkohole ausgeführt wurde, gilt auch von den Halogeniden. Sie sind ohne Zweifel als Moleküle des Typs R^+X^- aufzufassen. Einem Vergleich der beiden Methoden stellen sich jedoch zwei Schwierigkeiten entgegen. Einmal sind bedeutend weniger Verbindungen dieser Art gemessen, vornehmlich aber sind die in der organischen Chemie benutzten Refraktionswerte der Halogene erst nachträglich mit Hilfe der $\overline{R}$-Werte bestimmt, während für die (OH)-Gruppe der Alkohole noch andere Möglichkeiten der Festlegung aus organischen und anorganischen Verbindungen offenstanden*. Man geht daher am besten so vor, daß man aus den beobachteten Molekularrefraktionen der Halogenide die Atomrefraktion des Halogens nach beiden Methoden berechnet und vergleicht, wo dieser Wert am besten konstant bleibt. Als Beispiel sei das Jod gewählt, dessen Verbindungen mit allen vier hier betrachteten Radikalen gemessen sind. Während bei der Mittelwertsmethode sich wieder zwangsläufig einigermaßen konstante Werte ergeben müssen, sind bei der neuen Methode stärkere Abweichungen zu erwarten, falls der Grundgedanke falsch sein sollte. Solche stärkeren Abweichungen treten aber, wie Tabelle 6 zeigt, nicht auf. Im Gegenteil, die Abweichung nach der früheren Berechnung mit $\overline{R}$ ist gerade wieder bei der Verbindung des Jods mit dem Radikal (CH_3) am auffälligsten, dessen R^+-Wert sich von dem $\overline{R}$-Wert am stärksten unterscheidet, während man andererseits deshalb gerade in diesem Fall für die neue Methode eine be-

* Vgl. (1).

deutendere Verschlechterung in der Konstanz des J-Wertes erwarten müßte. Die Schwankungen verhalten sich bei der alten und neuen Berechnung wie 818 : 63.

Tabelle 6.

Jodide $R^+ J^-$	Mol.-Refr. beob.	Atomrefraktion J^-	
		Ältere Berechnung	Neue Berechnung
$CH_3 . J$	19,40	13,68	13,95
$C_2H_5 . J$	24,30	14,06	14,02
$C_3H_7 . J$	28,94	13,99	14,05
$i\text{-}C_4H_9 . J$	33,48	13,91	13,97
Mittelwert		13,91	14,00
Summe der Fehlerquadrate		0,0818	0,0063

Vor der Besprechung der Fälle, in denen die neue Berechnung bisher unerklärte Exaltationen und Depressionen beseitigt, ist es nun an der Zeit, sich mit den Atomrefraktionen des positiven und negativen Stickstoffs zu beschäftigen. Auch hier behandeln wir, um den Stoff nicht zu sehr anschwellen zu lassen, zunächst nur solche Fälle, in denen der Stickstoff keine Doppelbindungen eingeht. Bei den Aminen war bereits die Atomrefraktion des N^{3+} zu 2,03 festgelegt, natürlich bedarf dieser zunächst willkürliche Wert noch der Nachprüfung. Wir gehen vom Hydrazin $H_2N . NH_2$ aus. Es sprechen eine Anzahl chemischer und physikalischer Tatsachen dafür, daß die Funktion der beiden N-Atome in ihm etwas verschieden, das Molekül unsymmetrisch gebaut ist. So zeigen z. B. die Reaktionen des Hydrazins, daß, solange der Verband des Hydrazinmoleküls noch besteht, nur das eine der beiden N-Atome fünfwertig werden, d. h. als positives N reagieren kann. Auf derartige Betrachtungen soll erst an anderer Stelle eingegangen werden. Wir werden daher die zunächst ungewohnt erscheinende Formel

$$\begin{matrix} H^+ \\ H^+ \end{matrix} > N^{3-} — N^{3+} < \begin{matrix} H^- \\ H^- \end{matrix}$$

anwenden. Wenn wir diese zugrunde legen, so ergibt sich aus seiner Molekularrefraktion, die 8,88 beträgt, bei Benutzung der Atomrefraktionen von N^{3+}, H^+ und H^- der Wert von 2,69 für N^{3-}, was im Einklang damit steht, daß im allgemeinen die negativen Werte höher als die positiven liegen*. Für die Richtigkeit beider N-Äquivalente werden unten noch einige weitere Beispiele angeführt werden, an dieser Stelle sei für jeden

* Vgl. (I).

Wert eines herangezogen. Dem β-Methylhydroxylamin kann wegen des ausgesprochenen Charakters der (OH)-Gruppe kaum eine andere Formel zugrunde gelegt werden, als die folgende, in der N als positiver Partner angesehen wird:

$$N^{3+}\begin{cases}H^-\\(OH)^-\\(CH_3)^-\end{cases}$$ Molekularrefraktion { beobachtet: 11,80, berechnet: 11,87.

Für N^{3+} erhalten wir eine besonders gute Übereinstimmung und damit eine Verifikation des oben genannten Wertes, wenn man diesen im Ammoniak annimmt, der Reihe HF. H_2O. H_3N entsprechend*:

$$N^{3-}\begin{cases}H^+\\H^+\\H^+\end{cases}$$ Molekularrefraktion { beobachtet: 5,63, berechnet: 5,63.

Beide Berechnungen zeigen, daß wir an den genannten Atomrefraktionen des Stickstoffs festhalten dürfen, und daß die scheinbar willkürliche Wahl bei den Aminen nachträglich gerechtfertigt ist.

Wir wenden uns nun den Fällen zu, in denen das Grundgesetz der Additivität der Atomrefraktion zu versagen schien. Während bei den Aminen die Benutzung verschiedener Konstanten für N noch einen Ausweg zuließ, hat man, wie gesagt, bei anderen Molekülen Hilfsgrößen eingeführt und spricht von Sonderfällen, Exaltationen und Depressionen. Auch wurde versucht, empirische Gesetzmäßigkeiten für das Auftreten derartiger Abweichungen zu finden und sie mit bestimmten Erscheinungen des Molekülbaus in Verbindung zu bringen. Die neue Betrachtungsweise gestattet aber in den bisher nachgeprüften Fällen, diese Erscheinungen ohne Einführung besonderer Annahmen oder spezieller Werte und Konstanten aufzuklären. Es zeigt sich, daß die scheinbaren Depressionen und Exaltationen nur durch die bisherige Berechnung verursacht wurden und mit Einführung der Funktionswerte R^+ und R^- verschwinden.

An erster Stelle sei eine Reihe von Körpern genannt, die bereits von Brühl** untersucht wurden. Es handelt sich um die in Tabelle 7 zusammengestellten Moleküle. Während die Berechnung mit den $\overline{R}$-Werten starke Exaltationen hervorruft, treten bei der mit den neuen Werten R^+ bei Äthoxyloxalat bzw. R^- bei Diacetyl und Acetylpropionyl durchgeführten Berechnung nur die unvermeidlichen kleinen Abweichungen (Meß-

* Weiter unten wird das Problem des Ammoniaks noch ausführlicher diskutiert.

** J. W. Brühl, Chem. Ber. **40**, 1153, 1907. Vgl. die abweichende neuere Berechnung bei F. Eisenlohr, „Spektrochemie usw.", S. 111, 128 ff.

fehler) auf. Es zeigt sich also, daß von Exaltationen nicht mehr gesprochen werden kann.

Tabelle 7.

Verbindung	Strukturformel	Molekularrefraktion				
		Beob.	Ältere Berechnung	Differenz	Neue Berechnung	Differenz
Äthyloxalat . .	(C_2H_5)–O–C(=O)–C(=O)–O–(C_2H_5)	33,47	33,22	+ 0,25	32,52	+ 0,05
Diacetyl . . .	(CH_3)–C(=O)–C(=O)–(CH_3)	20,94	20,70	+ 0,24	20,92	– 0,02
Acetylpropionyl	(CH_3)–C(=O)–C(=O)–(C_2H_5)	25,42	25,32	+ 0,10	25,37	– 0,05
Glyoxal . . .	H–C(=O)–C(=O)–H	11,91	11,46	+ 0,40	11,88	– 0,03

Mit dem Glyoxal wenden wir uns bereits einer anderen Klasse von Verbindungen zu. Im folgenden werden Moleküle behandelt, die meistens mit der Ameisensäure HCO.OH in Verbindung stehen. Diese nimmt durch ihr ganzes Verhalten in der Chemie eine ganz ausgeprägte Sonderstellung ein, und ähnliches zeigt sich auch in ihrer Molekularrefraktion. Die Gründe können noch nicht angegeben werden, es ist zu vermuten, daß hier in der Gruppe $-C\overset{O}{\underset{H}{=}}$ nicht mehr von einer individuellen Existenz des H-Atoms gesprochen werden kann, sondern daß sie gleichfalls als eine Einheit aufgefaßt werden muß. Jedenfalls läßt sich die Berechnung ihrer Molekularrefraktion nicht mit Hilfe der früher benutzten Werte für $>C{=}O$ und H durchführen. Berechnen wir jedoch z. B. aus dem Ameisensäureäthyl- und -i-Butylester mit Hilfe des oben angegebenen Verfahrens und der neuen Werte der Äthyl- und Isobutylgruppe den Gruppenwert für $-C\overset{O}{\underset{H}{=}}$ zu 5,97, so bleibt dieser in den Abkömmlingen der Ameisensäure wieder konstant. Daraus ergibt sich der angenäherte Wert des Glyoxals in Tabelle 7, wodurch auch dessen Exaltation beseitigt ist.

Ein besonders interessanter Körper ist nun das Formamid $\overset{H}{\underset{H}{>}}N-C\overset{H}{<}{}_{O}$ und zwar desbalb, weil seine beträchtliche Exaltation auch aus dem Rahmen der früher erwähnten empirischen Regeln herausfällt und dazu geführt hat, die Ursache dieser Erscheinung in den noch nicht abgesättigten sogenannten Nebenvalenzen des N zu suchen. Die Exaltation, d. h. der

Überschuß der beobachteten über die berechnete Molekularrefraktion beträgt beim Formamid 0,36 Einheiten. Schreiben wir jedoch das Formamid unserer Ammoniakformel entsprechend mit negativem N und setzen den soeben abgeleiteten Wert der (CHO)-Gruppe ein, so erhalten wir eine vollständige Übereinstimmung mit dem beobachteten Werte der Molekularrefraktion. Dieser beträgt 10,57, die neue Rechnung ergibt 10,55.

In Tabelle 8 sind einige weitere Abkömmlinge des Formamids aufgezählt. Zum Vergleich mit der neuen Berechnung sind neben den Beobachtungsresultaten die Exaltationen und Depressionen* direkt angegeben.

Tabelle 8.

Verbindung	Formel	Mol.-Refr. beobachtet	Exaltation bzw. Depression*	Neue Berechnung	Exaltation bei neuer Berechnung
Formamid	$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!N-C\!<\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$	10,57	+ 0,36	10,55	— 0,02
Dipropylformamid	$\begin{matrix}(C_3H_7)\\(C_3H_7)\end{matrix}\!>\!N-C\!<\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$	38,30**	— 0,32	38,37	+ 0,07
Di-i-butylformamid	$\begin{matrix}(i\text{-}C_4H_9)\\(i\text{-}C_4H_9)\end{matrix}\!>\!N-C\!<\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$	47,58**	— 0,10	47,61	+ 0,03
Dipropylcyanamid	$\begin{matrix}(C_3H_7)\\(C_3H_7)\end{matrix}\!>\!N-(CN)$	37,99	— 0,29	38,00	+ 0,01

Gleichzeitig ist in Tab. 8 noch das Dipropylcyanamid $\begin{matrix}(C_3H_7)\\(C_3H_7)\end{matrix}\!>\!N-(CN)$ angeführt, weil es besonders häufig als typisches Beispiel einer Depression genannt wird***. Berechnen wir den Gruppenwert für (CN) etwa aus dem Acetonitril $(CH_3).(CN)$ mit Hilfe des neuen Wertes für $(CH_3)^*$, so ergibt sich 5,57. Daraus berechnet sich der in der Tabelle 8 angegebene Wert. Hier ist also auch die Depression völlig verschwunden.

Die vorgetragenen Rechnungen sollen noch keineswegs als endgültig angesehen werden. Gegenüber der außerordentlich großen Zahl von Körpern, die refraktrometrisch untersucht wurden, ist die Zahl derer, an denen die Nachrechnung vorgenommen wurde, noch verhältnismäßig klein. Bisher wurden lediglich solche Stoffe betrachtet, deren Moleküle zu den kettenförmigen gehören, und auch bei ihnen wurden (mit Ausnahme des Carbonylsauerstoffs) alle die ausgeschaltet, bei denen Doppelbindungen auftreten. Weitere Betrachtungen sollen aufgeschoben werden, bis auch

* Vgl. F. Eisenlohr, l. c.

** Ein zweiter, gleichfalls gemessener Wert beträgt 38,13 bzw. 47,50; vgl. O. Schmidt, ZS. f. phys. Chem. **58**, 513, 1907.

*** Vgl. F. Eisenlohr, „Spektrochemie usw.", S. 58, 112, 158.

andere Moleküle, vornehmlich solche mit zyklischem und heterozyklischem Bau, mit herangezogen werden können. Aber die bisherigen Rechnungen dürfen wohl als Beweis dafür angesehen werden, daß die Radikale oder elektroaffinen Moleküle in der Tat in den Molekularrefraktionen der betrachteten Verbindungen mit verschiedenen Funktionswerten auftreten. Dieser Effekt ist sogar ein recht grober, denn die hier benutzten Zahlenangaben reichen keineswegs an die Grenze der Meßgenauigkeit heran. Man darf also annehmen, daß das Grundsätzliche auch bei Erweiterung der Neuberechnung erhalten bleiben wird, auch wenn sich Einzelheiten noch ändern sollten.

Man könnte, das sei vorweggenommen, zunächst noch einwenden, daß man durch Einführung von zwei neuen Werten R^+ und R^- an Stelle des einen $\overline{R}$, d. h. durch Verdopplung der Konstanten, immer eine bessere Anpassung an die Erfahrung erzielen müsse. Dieser Einwand ist nicht berechtigt. Denn nicht nur die verschiedenen N-Äquivalente in den Aminen, sondern auch die Exaltationen und Depressionen stellen stets ebenso viele Spezialwerte dar. Daraus geht hervor, daß in Wirklichkeit durch Einführung der Gruppenwerte und Beseitigung derartiger Spezialwerte die Zahl der Konstanten wesentlich erniedrigt wird.

Durch die Einführung des Begriffs der elektroaffinen Moleküle und ihrer Gruppenwerte haben sich zwangsläufig die Grundzüge einer neuartigen Formulierung der Valenztheorie der organischen Verbindungen herausgebildet. Sie ist eine dualistische Theorie und knüpft daher an gewisse frühere Überlegungen an. Erinnert sei nur an die Arbeiten Abegg*, Falk und Nelson** und die von Lewis***. Während Abegg vornehmlich die grundlegende Tatsache feststellte, daß auch bei organischen, also unpolaren Molekülen, in der Bindung zwei verschiedene Funktionen der Partner zu unterscheiden seien, versuchten Falk und Nelson bereits, die Valenzelektronen der Atome dafür verantwortlich zu machen. Aber abgesehen davon, daß ihre Anschauungen noch auf dem Thomsonschen Atommodell beruhten, wollen wir jedem einzelnen Atom in einem vorgegebenen Modell auch nur eine einzige Funktion zugestehen. Falk und Nelson lassen etwa das C-Atom im Chloroform negativ gegenüber dem H-Atom und positiv gegenüber den Cl-Atomen auftreten. Die Polarität der Atome beruht aber darauf, daß sie, grob mechanisch gesprochen, be-

* R. Abegg, Chem. Ber. **38**, 4112, 1906 und die dort angegebene Literatur.
** R. G. Falk und J. M. Nelson, Journ. f. prakt. Chem. **88**, 97, 1913.
*** G. N. Lewis, vgl. „Die Valenz usw.", Deutsche Ausgabe, Braunschweig 1927, und die dort angegebene Literatur.

stimmte stabilere Elektronenkonfigurationen bevorzugen. Daher scheint die Annahme, die Falk und Nelson implizite machten, nicht zulässig zu sein, daß ein Atom eine derartige Konfiguration gleichzeitig aufbauen und zerstören soll. Auch Lewis behält den Funktionsunterschied der Partner bei, indem er eine „Verschiebung" des die Bindung vermittelnden Elektronenpaars zuläßt. Über den formalen Unterschied seiner Theorie zu den hier vorgetragenen Anschauungen wurde bereits in Teil I dieser Arbeit ausführlich gesprochen. Auf einen Umstand möchten wir an dieser Stelle noch ausdrücklich aufmerksam machen: Wir haben zwar von negativ fungierenden Radikalen gesprochen, aber die Einführung eines einzelnen negativen Kohlenstoffatoms war neben dem positiv fungierenden nirgends nötig. Die Berechnung eines solchen Wertes war bisher nicht möglich. Das könnte eine tiefere Bedeutung haben. Im übrigen sei betont, daß auch beim Ausbau der hier dargelegten Grundzüge zu einer in sich geschlossenen Valenztheorie das chemische Verhalten der Stoffe nach wie vor als ein besonders wichtiges Hilfsmittel herangezogen werden muß. Aber das chemische Tatsachenmaterial ist nicht immer ganz eindeutig erfaßbar, läßt der subjektiven Auffassung gelegentlich einen gewissen Raum und führt gerade in strittigen Fällen zu verschiedenen, abweichenden Aussagen und Auffassungen. So kann es wohl als ein Vorzug betrachtet werden, wenn es möglich ist, daneben auch das physikalische Merkmal der Refraktionsäquivalente zu benutzen.

Die Abänderungen der Strukturformeln durch Einführung der Vorzeichen, wie sie sich im Laufe der Rechnung ergaben, sind im allgemeinen so ausgefallen, wie man es nach dem bekannten chemischen Verhalten der Körper erwarten durfte, und an anderer Stelle soll später noch manche interessante Analogie zwischen dem chemischen Verhalten und dem Wechsel der Funktion der Partner innerhalb eines Moleküls aufgezeigt werden, wie es die Atomrefraktionen ergeben. Jedoch ist auch eine bemerkenswerte Abweichung vorhanden. Während der Chemiker im allgemeinen dem Stickstoff im Ammoniak, in den Aminen und in den zuletzt betrachteten Körpern wohl immer die gleiche Funktion zuschreiben wird, waren wir genötigt, ihn in den Aminen als positiv, in den anderen Molekülen als negativ anzusetzen. Gerade dadurch gelang es, die rechnerische Darstellung der Molekularrefraktion der Amine in ganz besonderem Maße zu vereinfachen. Diese Abweichung vom Herkömmlichen macht eine prinzipielle Bemerkung notwendig.

Die Strukturformeln der Chemie werden dadurch ermittelt, daß man beobachtet, wie sich bei der Einwirkung zweier Moleküle aufeinander der

Austausch ihrer Bestandteile vollzieht. Ist etwa die Konstitution eines einfacheren Moleküls bekannt und gelingt es, dieses durch Substitution seiner Bestandteile in ein komplizierteres zu verwandeln, so wird hierdurch die Strukturformel des neuen Moleküls festgelegt. Die Arbeitshypothese, die dem zugrunde liegt, besteht also in der Annahme, daß das neu in ein Molekül eintretende Atom die Stelle des von ihm verdrängten einnimmt. Bezieht man diesen Satz nur auf die gegenseitige räumliche Lagerung der Atome eines Moleküls, so ist er als gesichert anzusehen; das geht unter anderem daraus hervor, daß die Strukturformeln die Zahl der Isomere stets richtig wiedergeben. Bezieht man ihn jedoch auf die Funktion der Atome im Molekül, so muß er als außerordentlich zweifelhaft erscheinen. Aus der erheblichen Anzahl von Fällen, in denen sich die Arbeitshypothese in diesem umfassenderen Sinne keineswegs aufrechterhalten läßt, seien hier nur die Umsetzungen der sogenannten Grignardschen Salze herangezogen. Diese vermögen z. B. Schwefel zu addieren, so daß einem Molekül (R bedeutet wieder ein Radikal) vor diesem Prozeß die Formel R—Mg—J und nachher die neue Formel R—S—Mg—J zugeschrieben werden muß. In diesem Falle ist die Änderung der Funktion von R geradezu evident. Denn an dem metallischen Charakter des Mg ist nicht zu zweifeln, und daher muß die Formel, wenn man Funktionszeichen hinzufügt, im ersten Falle als $R^-—Mg^{2+}—J^-$, im zweiten aber als $R^+—S^{2-}—Mg^{2+}—J^-$ geschrieben werden. Damit ist bereits erwiesen, daß ein Funktionswechsel vorkommen kann, und daß also die Arbeitshypothese der Chemie nur die Lage, aber nicht die Funktion der Partner erschließt. Wenn man daran festhält, können sich für verschiedene, noch nicht eindeutig beantwortete Fragen der Chemie neue Gesichtspunkte ergeben. Erwähnt seien hier nur die Oxonium- und Ammoniumverbindungen und jener Prozeß, der im allgemeinen heute als „Einlagerung des dimensionslosen H-Kerns“ beschrieben wird, ohne daß über seinen physikalischen Sinn volle Klarheit herrschte. Gerade mit dem Übergang vom Ammoniak (mit negativem N) zu den Ammoniumverbindungen steht unser Problem in ursächlichem Zusammenhang. Diese erfahren z. B. eine ganz einfache Erklärung, wenn man bei ihnen, ebenso wie bei den Aminen, eine Funktionsänderung des N zuläßt. Aus der Elektronenkonfiguration des N ergibt sich ja, daß er als positiver Partner durchaus fünfwertig sein kann, und dieses muß sogar seine stärkste Valenzstufe sein*. Auch die Sonder-

* H. Lessheim und R. Samuel, „Die Valenzzahl usw.“, Berlin 1927, ZS. f. Phys. **40**, 220, 1926; H. Lessheim, ebenda **51**, 828, 1928.

stellung der fünften Valenz in den Ammoniumsalzen wird daraus verständlich sein, und für vierwertigen Sauerstoff gilt Entsprechendes. An anderer Stelle soll hierüber ausführlich berichtet werden, hier genügt es, auf diese bisher noch durchaus ungeklärten Zusammenhänge hinzuweisen, nachdem gezeigt ist, daß ein derartiger Wechsel der Funktion bei nicht eben wenigen Molekülen zu beobachten ist. Ganz allgemein sei nur noch erwähnt, daß die Aufstellung der Strukturformel, besonders in der modernen Valenzchemie, ja vielmehr den Zweck verfolgte, den Verlauf chemischer Prozesse zu beschreiben, als den für unsere Betrachtungen wesentlicheren, die Verhältnisse im fertigen und ruhenden Molekül darzustellen.

Es wurde bereits hervorgehoben, daß die hier vorgeschlagene Formulierung der Strukturformeln grundsätzlich dualistisch ist. Daß es sich in allen diesen Fällen organischer Moleküle nicht um vollständige Ablösung der Valenzelektronen, also um polare Bindung, sondern lediglich um ihre Beanspruchung handelt, mag noch einmal unterstrichen werden. Immerhin muß diese Betrachtungsweise annehmen, daß bei der Bindung zwei Partner mit verschiedener Funktion aufeinander einwirken, und die im ersten Teil dargelegte Übereinstimmung der Summe der Atomrefraktionen von H^+ und H^- mit der Molekularrefraktion der H_2-Molekel deutete darauf hin, daß selbst im extremsten Falle der unpolaren Bindung die beiden Partner nicht als völlig gleichartig anzusehen sind*.

Damit kommen wir zu der Frage, wie weit sich die, bei komplizierteren Molekülen vorläufig wohl allein möglichen, grobmechanischen Modellvorstellungen in die Quantenmechanik übersetzen lassen. Es wurde bereits in Teil I darauf hingewiesen, daß es London** gelungen ist, die Grundzüge einer quantenmechanischen Valenztheorie abzuleiten. Jedoch waren bestimmte chemische Tatsachen mit gewissen grundsätzlichen Forderungen der Londonschen Theorie nicht zu vereinbaren. Unter anderem fehlte gerade jener charakteristische Polaritätsunterschied, der auch in unpolar gebundenen Molekülen sicher vorhanden ist. Die Quantenmechanik lehrt, daß sich bei der Bindung zwei Effekte überlagern, von denen der eine im wesentlichen der in der klassischen Mechanik allein vorhandenen Coulombschen Anziehung oder Abstoßung entspricht, während der andere ein rein quantenmechanischer „Austauscheffekt" ist. Der Aus-

* Das bedeutet nicht, daß H_2 ein meßbares Dipolmoment zeigen müßte. Das hängt von der Stärke der Deformation ab, worüber noch nichts ausgesagt werden kann, bevor die atomphysikalische Bedeutung der für das einzelne Atom konstanten Atomrefraktionen weiter geklärt ist.

** F. London, ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928.

tauscheffekt liefert in manchen Fällen Abstoßung der Atome (Reflexion), in manchen Anziehung (Molekülbildung). Das Coulombsche Glied in der Energie kann Abstoßung, vielleicht auch Anziehung bedeuten. Es müßte in jedem Einzelfall das Größenverhältnis beider Effekte untersucht werden. Nun könnte man für die Polarität der Bindung stets das Coulombsche Glied verantwortlich machen; da man jedoch als feststehend ansehen kann, daß, wenn nicht in allen, so doch in den meisten Fällen, die Bindung auf dem Austauscheffekt beruht, wird man nicht umhin können, anzunehmen, daß der für die ganze Chemie charakteristische Unterschied zwischen metallischem und nicht-metallischem Teil auch im Austauscheffekt auftreten muß, vielleicht sogar die entscheidende Rolle darin spielt. Inzwischen hat Lessheim* durch einen weiteren Ausbau der Londonschen Theorie gezeigt, daß der Unterschied zwischen den kurz vor einem Edelgas stehenden (nicht-metallischen) Atomen und den ihm folgenden (metallischen) auch wirklich im Austauscheffekt selbst zur Geltung kommt. Damit wird auch die früher (Teil I) im Rahmen der korrespondenzmäßigen Theorie vorgenommene Modifikation der Lewisschen Anschauungen nachträglich gerechtfertigt.

* H. Lessheim, l. c.

Prüfung der theoretischen Erklärungen der Sekundärelektronenemission von Isolatoren und damit zusammenhängende Erscheinungen.

Von **H. Daene** und **G. Schmerwitz.**

Mit 22 Abbildungen. — (Eingegangen am 22. Dezember 1928.)

Für eine, von Wehnelt gefundene, Erscheinung bei der Sekundärelektronenemission von Isolatoren ist kürzlich von Klemperer und Joffé eine Erklärung gegeben worden. Die vorliegende Arbeit kann diese Erklärungen nicht bestätigen, führt jedoch zu einer neuen, mit den Versuchen in Übereinstimmung stehenden Theorie. Es wurden weiter Verteilungskurven der von Glas und Platin emittierten Sekundärelektronen gemessen.

Von A. Wehnelt* wurde im Jahre 1922 beobachtet, daß, wenn ein Isolator von einem Kathodenstrahlbündel mit einer höheren Geschwindigkeit als 1300 Volt getroffen wird, der Sekundärelektronenstrom bei wachsendem Einfallswinkel steigt, dann aber plötzlich bei einem bestimmten Winkel, der im folgenden kurz als Abfallwinkel bezeichnet wird, auf einen geringen Betrag sinkt, um dann allmählich wieder anzusteigen. Der Abfallwinkel ist von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit und, wie Beyschlag** gezeigt hat, von der Temperatur des Isolators abhängig, und zwar wächst er mit steigender Kathodenstrahlgeschwindigkeit und mit steigender Temperatur. Dieser Effekt, für den damals eine befriedigende Erklärung nicht gefunden wurde, ist neuerdings von Klemperer*** in einer theoretischen Arbeit mit Hilfe der Wellentheorie der Elektronen erklärt worden. Joffé**** hat daraufhin gezeigt, daß schon auf Grund der klassischen Elektronentheorie unter Annahme einer Doppelschicht eine Erklärung dieser Erscheinung möglich ist.

Beide Theorien erklären den plötzlichen Abfall des Sekundärelektronenstromes durch Totalreflexion der auf den Isolator auftreffenden Primärelektronen von einem bestimmten Winkel ab. Wenn dies der Fall sein sollte, so müßte der zwischen Isolator und Auffangewand fließende Strom nach dem betreffenden Winkel in der Hauptsache durch die reflektierten Primärelektronen verursacht sein, also durch Elektronen von hohen Geschwindigkeiten. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Wehnelt wurde nun nachgeprüft, ob von dem Abfallwinkel an eine Reflexion von solchen

* A. Wehnelt, Ergebn. d. exakt. Naturw. **4**, 92, 1925; ZS. f. Phys. **48**, 165, 1928.

** B. Beyschlag, Diss. Berlin, 1926.

*** O. Klemperer, ZS. f. Phys. **47**, 417, 1928.

**** A. Joffé, ebenda **48**, 737, 1928.

schnellen Elektronen wirklich stattfindet. Die Untersuchungen führten dann zu den Resultaten, die im folgenden mitgeteilt sind.

1. Versuchsanordnung*. Fig. 1 zeigt schematisch den Aufbau des zu den Versuchen benutzten Rohres. Dieses wurde, da es nicht nötig schien, Kittstellen und Fettschliffe zu vermeiden, — weil auch die diesbezüglichen Versuche von Wehnelt, Schmidt** und Beyschlag bei

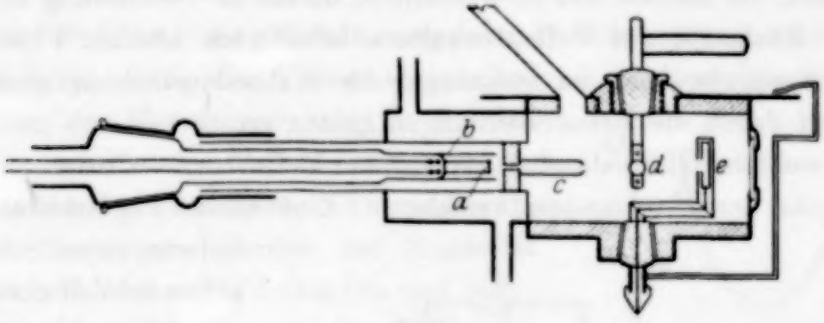


Fig. 1.

Drucken von 10^{-4} mm Hg (gemessen am Mc Leod) ausgeführt wurden —, größtenteils aus Metall (Messing) angefertigt, nur der Fuß der in der Figur mit *a* bezeichneten Glühkathode besteht nebst dem Schliffmantel aus Glas. Die Glühkathode war von einem Schutzzylinder *b* umgeben, der, auf dem Kathodenpotential befindlich, eine Streuung der Elektronen verhindern sollte, *c* bezeichnet die Blenden, deren Durchmesser 1,5 mm und 0,3 mm betrugen. Die Stellung des Isolatorenhalters *d* und des Käfigs *e* konnte an einem Teilkreis auf $^1/_2{}^0$ genau abgelesen werden.

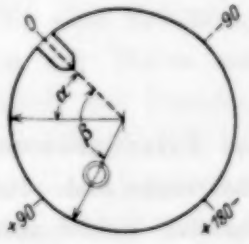


Fig. 2.

Über die Art der im folgenden benutzten Winkelbezeichnungen gibt Fig. 2 Auskunft, α ist der durch Drehung des Reflektors veränderliche Einfallswinkel der Primärelektronen, während mit β die Winkelstellung des Käfigs bezeichnet ist.

Dieser Faradaykäfig bestand aus zwei voneinander durch Glimmer isolierten Zylindern, die in einer Länge von 12 mm mit 0,3 mm breiten Schlitzen auf der dem Reflektor zugekehrten Seite versehen waren; die Mitte der Schlitze war in gleicher Höhe mit der Mitte des Reflektors. Der Käfig war in einer Entfernung von 2,0 cm um den Reflektor schwenkbar, er gestattete Messungen bis zu einem Winkelabstand von etwa 30°

* Genaueres siehe in der Dissertation von H. Daene, Berlin 1929.
** W. Schmidt, Diss. Berlin, 1923.

von dem eintretenden Kathodenstrahl, es war also eine Drehung von nur 300° des Blendenrohres c wegen möglich.

Das den Reflektorraum umschließende Rohr hatte einen inneren Durchmesser von 9 cm und besaß zwei kleine, durch Glasplatten verschlossene Öffnungen. Die in der Verlängerung der Verbindungslinie der Blendenöffnungen liegende diente zur optischen Justierung des Reflektorblättchens, die andere, um 90° versetzte, diente in Verbindung mit einem auf die Rückseite des Reflektorhalters befestigten kleinen Fluoreszenzschirm dazu, bequem zu erkennen, ob Kathodenstrahlen genügender Intensität durch die Blendenöffnungen gelangten.

Sowohl der Glühkathoden- als auch der Reflektorraum waren mit einem Ansatzrohr zum Auspumpen versehen. Eine kleine Leyboldstahlpumpe lieferte ohne Schwierigkeiten schnell ein Vakuum von 10^{-4} bis 10^{-5} mm Hg, am Mc Leod gemessen.

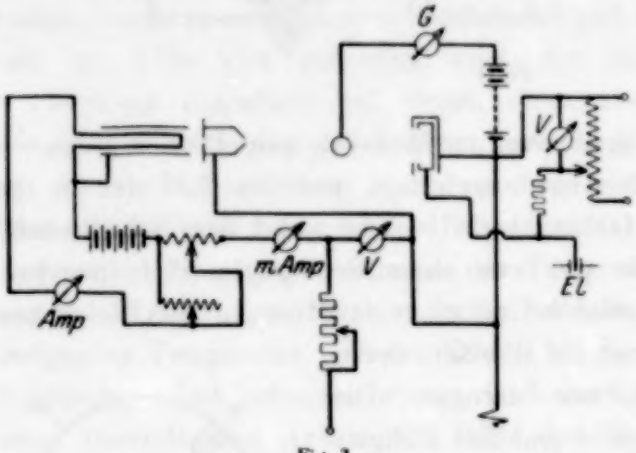


Fig. 3.

Fig. 3 enthält die Schaltungsskizze. Der Heizkreis war gebildet aus dem 0,14 mm starken und 5 mm langen thorierten Wolframfaden, einer fünfzelligen Akkumulatorenbatterie, zwei Widerständen zur Grob- und Feinregulierung und einem Amperemeter. An den Heizkreis war über einen Jodcadmiumwiderstand und ein Milliamperemeter der negative Pol der Hochspannungsquelle, einer Akkumulatorenbatterie oder zweier parallel geschalteter Hochspannungsmaschinen gelegt. Die Rohrwandungen lagen nebst der als Anode wirkenden Blendenanordnung und dem äußeren Zylinder des Faradaykäfigs an Erde. Der durch die austretenden und eintretenden Elektronen im Isolator hervorgerufene Strom wurde mit einem Galvanometer von ungefähr 10^{-9} Amp. Empfindlichkeit gemessen, der Skalenabstand betrug etwa 300 cm, die Ausschläge waren in der Größenordnung von einigen Zentimetern. An den Reflektorhalter wurde, wie auch bei den Versuchen von Wehnelt, Schmidt und Beyschlag, eine negative Vorspannung gelegt. Der innere Zylinder des zu den Messungen der Elektronengeschwindigkeit dienenden Faradayschen Käfigs war mit einem, mittels eines parallel geschalteten Widerstandes

von 10^9 Ohm als Strommesser geschalteten, hochempfindlichen Fadenelektrometer verbunden, die Empfindlichkeit dieses Elektrometers war ungefähr 25 Skalenteile pro Volt, die Ausschläge waren meist in der Gegend von etwa 10 Skalenteilen. Die zu den Geschwindigkeitsmessungen am Käfig erforderliche Gegenspannung wurde einer Potentiometerschaltung entnommen, während die meist benutzte Reflektorvorspannung von – 28 Volt von einer kleinen Akkumulatorenbatterie geliefert wurde.

2. a) **Prüfung der Erklärungen von Klemperer und Joffé.** Vor der Besprechung der Versuchsergebnisse sei noch einiges über die Ausführung der Messungen gesagt. Vor den Versuchen wurde der Isolator durch Elektronenbombardement entgast. Vor und während der Messungen wurden zur Kontrolle die schon von Wehnelt, Schmidt und Beyschlag gemessenen Kurven des Reflektorstromes in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel der Kathodenstrahlen gemessen. Fig. 4 gibt eine derartige Kontrollmessung wieder. Besonders geachtet wurde außerdem noch auf eine genügende Konstanz des Emissionsstromes und des Kathodenpotentials.

Fig. 4.

Da bereits die ersten Versuche zeigten, daß eine Bestätigung der Theorien von Klemperer und Joffé sich wahrscheinlich nicht würde erbringen lassen, wurden die Hauptmessungen, um für eine Erklärung dieses Effekts möglichst viel Material zu schaffen, in der Weise ausgeführt, daß für die verschiedenen Einfallswinkel mittels des Faradaykäfigs die Elektronenverteilungskurven aufgenommen wurden, ähnlich wie dies Davisson und Kunsman* in ihrer Arbeit über einmal gestreute Elektronen getan haben. Es wurde also der durch den Käfig fließende Strom in Abhängigkeit von der Winkelstellung des Faradaykäfigs gemessen, und zwar zunächst ohne, dann mit verschiedenen Gegenspannungen am Käfig. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse einer derartigen Meßreihe wieder, während die dazugehörigen Kurven in den Fig. 5 bis 12 gezeichnet sind. Die ausgezogenen Kurven sind mit einer Gegenspannung von — 10 Volt am Faradaykäfig aufgenommen worden.

Die in Graden angegebene Reflektorstellung bezeichnet den Winkel (α) zwischen der Reflektornormalen und dem einfallenden Kathodenstrahl, ist also gleich dem Einfallswinkel der Primärelektronen. Die Käfigstellung

* C. Davisson und H. Kunsman, Phys. Rev. **22**, 242, 1923.

ist gekennzeichnet durch den Winkel Käfigschlitz-Isolator-Blende (β) (siehe hierzu Fig. 2).

Betreffs der Ergebnisse ist zunächst zu bemerken, daß bei den Reflektorstellungen nach dem Abfallwinkel (der bei der benutzten

Tabelle 1.

Kathodenstrahlspannung: 2500 Volt. Emissionsstromstärke: 1 Milliamp.
Reflektorvorspannung: — 28 Volt. Käfiggegenspannung: a) 0 Volt; b) — 10 Volt.

Käfigstellung		Reflektorstellung							
		10°	20°	30°	40°	45°	50°	60°	70°
a)	30	7,0	11,5	11,5	3,0	4,0	6,0	4,5	3,5
	40	7,5	8,5	14.0	4,5	6,0	6,5	5,0	3,6
	50	2,5	7,5	9,5	7,0	7,2	6,5	5,2	3,6
	60	1,0	2,0	10,0	7,5	8,2	7,3	5,5	4,0
	70	0,7	1,0	6,5	7,8	8,0	7,0	6,0	4,5
	80	—	—	3,5	5,1	6,5	7,0	6,2	4,8
	90	—	—	1,5	5,0	5,0	6,5	6,5	5,0
	100	—	—	—	5,0	4,3	6,0	6,5	5,5
	110	—	—	—	5,0	—	5,5	6,4	6,0
	120	—	—	—	5,0	—	3,5	5,8	6,1
	130	—	—	—	5,2	—	1,5	4,0	6,1
	140	—	—	—	2,0	—	0,8	2,0	5,7
	150	—	—	—	0,6	—	0,6	0,6	4,0
	160	—	—	—	—	—	—	—	1,0
b)	30	4,5	7,5	6,5	0,4	3,0	4,0	3,5	2,3
	40	3,0	4,0	9,0	1,3	4,5	4,8	3,7	2,4
	50	0,5	4,5	4,5	3,0	5,5	5,0	3,8	2,4
	60	0,2	0,8	5,0	3,0	6,0	5,3	4,0	2,8
	70	—	0,3	3,0	4,0	5,5	5,5	4,5	3,0
	80	—	—	1,0	3,0	4,0	4,0	4,6	3,2
	90	—	—	—	2,0	3,5	3,8	4,8	4,6
	100	—	—	—	2,8	2,5	3,8	4,8	4,9
	110	—	—	—	3,2	—	2,8	4,9	4,8
	120	—	—	—	3,8	—	1,4	4,6	4,9
	130	—	—	—	3,5	—	0,6	3,0	4,3
	140	—	—	—	1,0	—	—	1,5	4,2
	150	—	—	—	—	—	—	—	2,8
	160	—	—	—	—	—	—	—	0,2
Maximum verschwindet bei Gegenspannung von		35	30	60	60	50	90	60	60 Volt

Kathodenstrahlgeschwindigkeit von 2500 Volt 45° beträgt, also bei 50°, 60° und 70°), wo nach der Theorie von Klemperer und Joffé die Primärelektronen hauptsächlich reflektiert werden sollen, schon bei den geringen Gegenspannungen von — 40 Volt, genau so wie bei kleineren Winkeln, der Käfigstrom nur einen ganz geringen Ausschlag von etwa 0,2 Skalenteilen am Elektrometer verursacht. Dabei ist zu beachten, daß dann wegen der Reflektorvorspannung von — 28 Volt zwischen diesem und

dem Käfig nur eine Potentialdifferenz von 12 Volt besteht. Auch dieser geringe Ausschlag verschwindet, wenn man zu wahren Gegenspannungen von etwa 60 Volt übergeht. Dieses durch zahlreiche Messungen gesicherte Ergebnis zeigt deutlich, daß eine Elektronenreflexion, wie sie von Klemperer und Joffé angenommen wird, nach dem Abfallwinkel nicht stattfindet. Diese Tatsache kann auch schon daraus geschlossen werden, daß auch nach dem Abfallwinkel die Reflektorvorspannung den Reflektorstrom beeinflußt. Es sei nochmals betont, daß auch bei zahlreichen weiteren Messungen, die wegen der merkwürdigen Verteilung der Sekundärelektronen vorgenommen wurden, ein Auftreten von solchen mit höheren Geschwindigkeiten als etwa 130 Volt nicht festgestellt werden konnte.

b) Messung der Richtungsverteilung der von Glas emittierten Sekundärelektronen. An den Kurven (Fig. 5 bis 12) ist auffallend, daß sie zum Teil ziemlich stark ausgeprägte Maxima haben, so bei Reflektorstellung 30° und 45°, auch die 10°- und 20°-Kurven lassen spitze Maxima vermuten. Die Maxima liegen hier weder in der Richtung der Normalen, wie bei den Sekundärelektronen an Platin*, noch unter dem Reflexionswinkel, sondern immer in dem Bereich zwischen diesen beiden Grenzen. Auf dieses zunächst unverständliche Ergebnis kommen wir am Schluß der Arbeit noch einmal zurück. Man sieht weiter, daß die drei Kurven bei 50°, 60° und 70° rein äußerlich wegen ihrer annähernd gleichen flachen Form zusammengehören. Es steht das wohl

Tabelle 2.

Reflektorstellung . . .	20°	30°	40°	45°	50°	60°	70°
Lage des Maximums . .	30	45	65	65	80	105	135
Abweichung	— 10	— 15	— 15	— 25	— 20	— 15	— 5

damit in Zusammenhang, daß sie nach dem Winkel des plötzlichen Abfalles des Sekundärelektronenstromes liegen. In der Tabelle 2 sind die mittleren Lagen der Maxima eingetragen und ihre Abweichungen von dem Reflexionswinkel, die, wie man sieht, alle negativ sind, aber wiederum nie so stark, daß die Maxima wie bei Platin in der Normalen liegen.

Hierzu ist vielleicht noch zu bemerken, daß die Messungen bei den Winkeln bis einschließlich 45° miteinander in der Lage des Maximums

* Siehe S. 412 f.

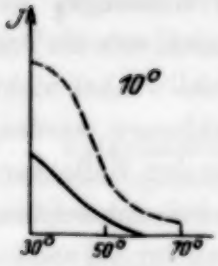


Fig. 5.

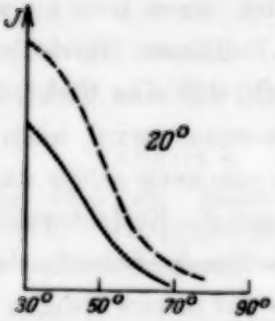


Fig. 6.

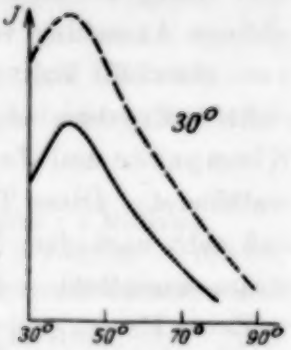


Fig. 7.

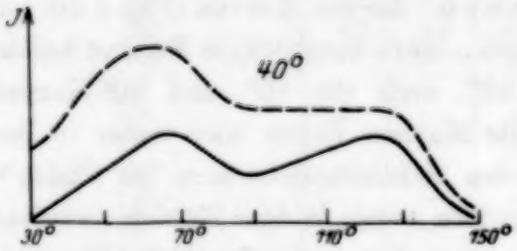


Fig. 8.

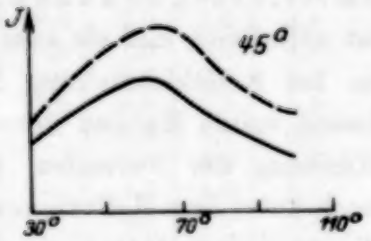


Fig. 9.

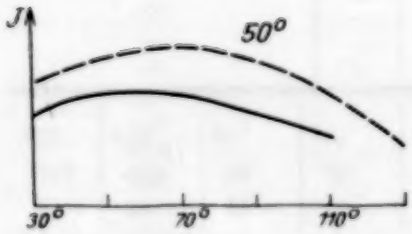


Fig. 10.

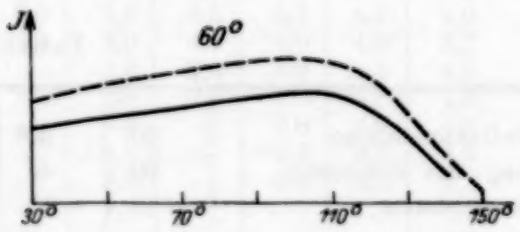


Fig. 11.

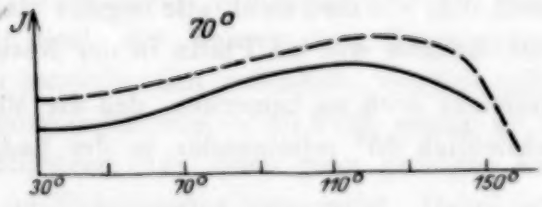


Fig. 12.

nicht gut übereinstimmen, besonders bei dem Abfallwinkel von 45° sind diese Schwankungen recht große. Tabelle 3 gibt die Schwankungen der Lage des Maximums an. Es ist hier wohl anzunehmen, daß die Vorgänge im Isolator selbst sich nicht mit großer Gleichmäßigkeit wiederholen.

Tabelle 3.

Reflektorstellung . . .	20°	30°	40°	45°	50°	60°	70°
Ungefähre Schwankung	5	7	7	20	5	5	5

Die bisher besprochenen Messungen waren, wie schon erwähnt, mit einer Vorspannung von — 28 Volt am Reflektorhalter ausgeführt worden. Es wäre nun prinzipiell möglich, daß das durch diese Vorspannung um den Isolator herum entstandene Feld die Messungen der Richtungsverteilung gestört hätte. Dies ist an sich nicht sehr wahrscheinlich, denn eine starke Beeinflussung der Sekundärelektronen durch dieses Feld hätte bei allen Reflektorstellungen eine gleichartige Verteilung der Elektronen hervorrufen müssen. Trotzdem schien es angebracht, diese Möglichkeit einer Prüfung zu unterziehen.

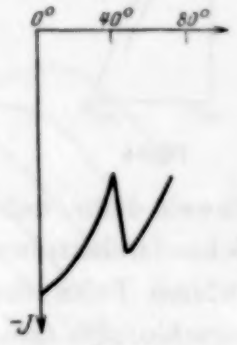


Fig. 13.

Es wurden zu diesem Zwecke die Richtungsverteilungskurven ohne Gegenspannung am Reflektor aufgenommen. Die Kurve des Reflektorstromes in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Kathodenstrahlen zeigt dann den in Fig. 13 dargestellten Verlauf, wobei zu beachten ist, daß jetzt der Strom J nicht wie mit Vorspannung in Richtung Erde–Reflektor, sondern umgekehrt in Richtung Reflektor–Erde fließt. Wenn wir also den ersteren als positiv bezeichnen, so ist der Reflektorstrom ohne Vorspannung negativ, es zeigt dies, daß jetzt mehr Elektronen in den Isolator eintreten und zur Erde abfließen als austreten. Diese Kurven des Reflektorstromes wurden auch bei den Messungen der Richtungsverteilung ohne Vorspannung zur Kontrolle aufgenommen.

Die Richtungsverteilung selbst ist, wie Fig. 14 bis 16 zeigt, mit und ohne Vorspannung fast dieselbe. Die stark gezeichneten Kurven zeigen die Verteilung ohne Vorspannung, während die gestrichelten Kurven sofort nach den anderen mit Vorspannung von — 28 Volt am Reflektorhalter gemessen wurden. Diese Gegenüberstellung beweist eindeutig, daß eine

erhebliche Beeinflussung der Messungen der Richtungsverteilung der Sekundärelektronen durch das von der Reflektorspannung hervorgerufene Feld nicht stattgefunden hat. Dies geht auch noch aus einer anderen Tatsache hervor.

Bei der Messung der Richtungsverteilung mit Vorspannung wurden auch die Verteilungskurven der Sekundärelektronen mit Gegenspannung am Käfig aufgenommen. Die dünn ausgezogenen Kurven der Fig. 5 bis 12 sind solche mit einer Gegenspannung von — 10 Volt am Faradaykäfig gemessenen Verteilungskurven, bei denen also die langsamsten Elektronen zurückgehalten wurden. Man sieht, daß der Verlauf der Kurven, abgesehen natürlich von der Änderung der Stromstärke, derselbe ist. Daß die Elektronen mit höherer Geschwindigkeit ihr Maximum in den Verteilungskurven an der gleichen Stelle haben wie die Gesamtheit der Elektronen mit größeren und kleineren Geschwindigkeiten, ist ein weiterer

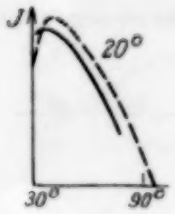


Fig. 14.

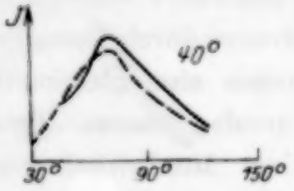


Fig. 15.

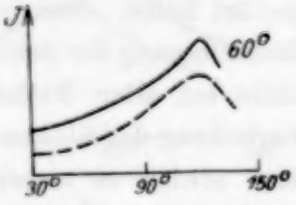


Fig. 16.

Beweis dafür, daß die Ursache für die gefundene Richtungsverteilung der Sekundärelektronen nicht in dem durch die Vorspannung verursachten äußeren Felde des Reflektors gesucht werden kann, da dieses auf die verschiedenen Geschwindigkeiten verschieden hätte einwirken müssen. Es mag in diesem Zusammenhang noch mitgeteilt werden, daß auch bei größeren Gegenspannungen am Faradaykäfig das Maximum bis zum Verschwinden an derselben Stelle blieb.

Wenn man den Inhalt der Verteilungskurven nach sinngemäßer Verlängerung derselben in Abhängigkeit von der Reflektorstellung aufträgt, müssen dieselben Kurven erhalten werden wie die des Reflektorstromes in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Primärelektronen. Denn da die hier mitgeteilten Resultate als Ursache für die Elektronenverteilungskurven nur die Sekundärelektronen erkennen lassen, ergibt sich die notwendige Folgerung hieraus, daß sich auch wieder rückwärts aus den über den ganzen Winkelbereich mit dem Faradaykäfig gemessenen Strömen die für Isolatoren gefundene Verteilungskurve mit dem kennzeichnenden Abfall zusammensetzen lassen muß. Dieses ist in der Tat der Fall, wie die auf diese Weise erhaltene Fig. 17 in Verbindung mit Fig. 4 zeigt.

c) **Messung der Richtungsverteilung der von Platin emittierten Sekundärelektronen.** Wie schon erwähnt, wurden weitere Versuche mit einem Metall, und zwar mit Platin, als Reflektormaterial gemacht. Der Grund hierfür war zunächst, zu prüfen, ob dieselben Unregelmäßigkeiten der Elektronenverteilung, die an Glas beobachtet wurden, etwa auch bei Messungen an Metall bestanden, was dann mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen, allerdings schwer erkennbaren Fehler der Anordnung hingewiesen hätte. Sodann interessierte aber auch der Verlauf der Verteilungskurven an sich, die, soweit bekannt, bisher

Fig. 17.

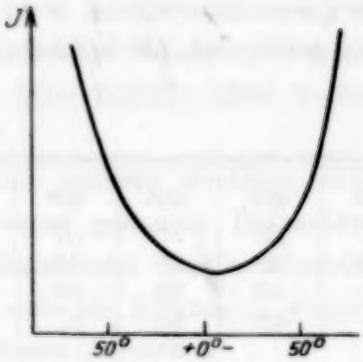


Fig. 18.

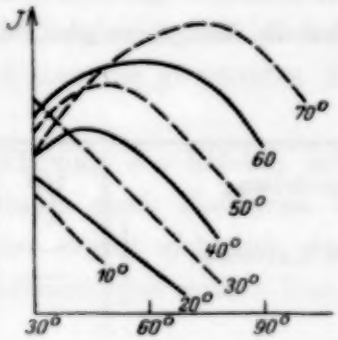


Fig. 19.

nur von Davisson und Kunsman* für Elektronen von ungefähr Primärgeschwindigkeit gemessen wurden, während Baltruschat und Starke** Messungen über den Reflektorstrom in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Kathodenstrahlen und über die Geschwindigkeit der Sekundärelektronen gemacht haben. Die Abhängigkeit des Reflektorstromes von der Reflektorstellung, oder was dasselbe ist, vom Einfallswinkel der Primärelektronen, zeigt die Kurve der Fig. 18, die als Kontrollmessung bei den vorliegenden Versuchen aufgenommen wurde, die Reflektorspannung betrug — 28 Volt.

---

* Siehe C. Davisson und H. Kunsman, l. c.

** M. Baltruschat und H. Starke, Phys. ZS. **23**, 403, 1922.

Die Ergebnisse der Verteilungsmessungen gibt Fig. 19 wieder. Wie ersichtlich, zeigen die Kurven Maxima, die ziemlich genau im Winkel der Reflektornormalen liegen. Die wohl sicherlich vorhandenen Maxima der Kurven bei Reflektorstellung 10^0, 20^0 und 30^0 waren wegen der beschränkten Bewegungsmöglichkeit des Faradayschen Käfigs nicht zu beobachten. Die Kurven haben sämtlich eine durchaus regelmäßige Form, die bei allen Messungen wiedergefunden wurde. Die Erklärung dieser Kurven ergibt sich wohl einfach dadurch, daß die durch die schnellen Kathodenstrahlen getroffene Stelle zur Elektronenemission angeregt wird, die Sekundärelektronen jedoch beim Austritt nicht in ihrer Richtung durch die Primärelektronen beeinflußt werden. Diese insofern selbständig Elektronen aussendende Fläche weist nun eine dem aus der Optik bekannten Lambertschen Gesetz entsprechende Intensitätsverteilung auf. Die Maxima zeigen hier jedenfalls eine sehr gute Bestätigung dieser Auffassung, während jedoch der Verlauf zu beiden Seiten des Maximums immer stärker als dem cos-Gesetz* entsprechend abfällt.

Die Genauigkeit der Messungen zeigt Tabelle 4, die die Lage der Maxima mehrerer Meßreihen angibt. Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, daß die Meßgenauigkeit der Anordnung größer ist, als daß man durch

Tabelle 4.

Reflektorstellung . . .	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0
Lage des Maximums . .	—	—	—	38	50	57	56
	—	—	40	42	57	58	65
	—	—	—	40	50	60	70
	—	—	—	44	50	57	73

sie die Unregelmäßigkeiten der mit Glas als Reflektor gemessenen Kurven erklären könnte. Zu der Tabelle wäre weiter noch zu sagen, daß die Messungen der ersten und dritten Zeile einerseits und der zweiten und vierten Zeile andererseits auf entgegengesetzten Seiten ausgeführt wurden.

d) Theoretische Erklärung der Messungen. Die vorliegenden Untersuchungen führten im ersten Teil nicht zu einer Bestätigung der Erklärungen von Klemperer und Joffé für den von Wehnelt gefundenen Effekt. Sie zeigten, daß eine Reflexion von Primärelektronen wenigstens nicht in dem Maße auftritt, daß die starke Verminderung der Sekundärelektronen dadurch erklärt werden könnte.

* Die genauere Erörterung des cos-Gesetzes ist in der Dissertation von H. Daene enthalten.

Es soll nun das, was für eine Erklärung der Erscheinung von Bedeutung ist, besprochen werden.

Zunächst ist sicher anzunehmen, daß sich in der Oberfläche des Isolators in einem Bereich von der Größe der Eindringungstiefe der Elektronen in diesem ein negatives Potential ausbildet, das durch die Raumladung der hier angehäuften Elektronen verursacht ist. Daß derartige Potentialschichten sogar äußerst stabil sind und ihr Bestehen noch nach mehreren Tagen festgestellt werden kann, ist eine bekannte Tatsache*, die auch durch Versuche von Gudden und Pohl** gestützt wird. Es zeigte sich außerdem bei den vorliegenden Messungen, daß ein neuer, noch nicht vorher bestrahlter Reflektor erst nach längerer Einwirkung der Kathodenstrahlen unter verschiedenen Einfallswinkeln die regelmäßigen Kurven lieferte, was auch auf die Ausbildung einer Potentialschicht im Isolator hinzudeuten scheint. Bestrahlte man den Isolator nur unter einem Einfallswinkel, so erhielt man zunächst Kurven wie in Fig. 20. Erst nach einigen Messungen, wobei natürlich der Isolator unter verschiedenen Winkeln bestrahlt wurde, bildete sich der angedeutete Knick beim Abfallwinkel weiter aus, so daß man die gewohnten Kurven erhielt.

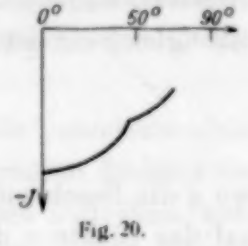


Fig. 20.

Der nächste wichtige Schritt zur Erklärung des Effekts erfordert eine etwas genauere Betrachtung des Verlaufs eines Elektrons in der Potentialschicht der Isolatoroberfläche. Hier ergibt sich nun, daß man unter den im folgenden ausgeführten Annahmen den von Klemperer gefundenen Ausdruck

$$\sin \alpha = \sqrt{\frac{V - P}{V}}, \qquad (1)$$

der an sich in Übereinstimmung mit den Messungen steht, — wenn auch die Grundannahme, die zu seiner Aufstellung führte, wie die vorliegenden Messungen zeigten, nicht den jetzt gefundenen Tatsachen entspricht —, ebenfalls erhält.

---

* Das Bestehen scharf abgegrenzter, ziemlich beständiger Potentialflächen in Glas ist besonders durch Versuche von P. Selenyi, ZS. f. Phys. **47**, 895, 1928, erwiesen, dem es sogar gelang, unter Benutzung dieser Tatsache Oszillogramme aufzunehmen, indem er die auf der Glaswand eines Braunschen Rohres vom Kathodenstrahl beschriebene Kurve durch Aufstreuen von elektroskopischem Pulver (Schwefelmennige) sichtbar machte.

** B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 170, 1923.

Ein Elektron, das in den Isolator eindringt, bewegt sich unter dem hemmenden Einfluß des durch die Potentialschicht hervorgerufenen näherungsweise konstanten Feldes genau so wie ein geworfener Körper im Gravitationsfeld der Erde auf einer Parabel, wenn hier vorläufig der Geschwindigkeitsverlust durch Ionisation nicht berücksichtigt wird. Seine Bahngleichung ist daher wie beim schiefen Wurf:

$$y = -\frac{g}{2\,v_0^2 \cdot \cos^2\beta} \cdot x^2 + \operatorname{tg}\beta \cdot x, \tag{2}$$

wo g die Beschleunigung und v_0 die Anfangsgeschwindigkeit ist. Die Kraft auf das Elektron der Masse m ist im elektrischen Felde F:

$$e \cdot F = m g.$$

Hierdurch kann g aus der Gleichung (2) eliminiert werden. Es kommt nun hier darauf an, wann das Elektron die Höhe y' der Schicht durchdringt. Bezeichnet man den Elevationswinkel, für den y' mit der Höhe h der Parabel zusammenfällt, mit β', so dringen die Elektronen durch die Schicht hindurch, wenn $\beta > \beta'$; ist $\beta < \beta'$, so erreicht das Elektron die Schicht überhaupt nicht. Der Einfallswinkel $\frac{\pi}{2} - \beta' = \alpha'$ ist nun, wie sich aus folgendem ergibt, identisch mit dem von Klemperer geforderten Winkel der Totalreflexion. Die Parabelhöhe ist

$$h = \frac{v_0^2 \cdot \sin^2\beta}{2\,g}, \tag{3}$$

wobei $g = \frac{e \cdot F}{m}$ als Abkürzung beibehalten ist. Für den Winkel β' ist $h = y_0$, außerdem ist $\frac{P}{y_0} = F$, hierbei ist P das Potential der Schicht. Weiter ist $v_0^2 = 2\,\frac{e}{m}\,V$, wo V das beschleunigende Potential des Elektrons ist. Substituiert man dies in Gleichung (3), so fällt die unbekannte Höhe h heraus, und es ergibt sich

$$\sin^2\beta = \frac{P}{V}$$

oder

$$\cos^2\beta = 1 - \frac{P}{V}.$$

Führt man jetzt den Einfallswinkel ein, so erhält man, da $\alpha = \frac{\pi}{2} - \beta$ ist:

$$\sin\alpha = \sqrt{\frac{V-P}{V}},$$

also dieselbe Formel, die Klemperer für den Winkel der Totalreflexion aufgestellt hat und zu der auch Joffé auf anderem Wege gelangt ist.

Diese Ableitung läßt den durch die Zusammenstöße mit den Molekülen, bedingten Geschwindigkeitsverlust der Primärelektronen unberücksichtigt, was jedoch zunächst für die qualitativen Überlegungen belanglos ist, da hierdurch nur eine Verkleinerung des Schichtpotentials P bewirkt wird.

Berücksichtigt man nun noch, daß die vorausgesetzte Potentialschicht in ihrer seitlichen Ausdehnung sich nicht durch den ganzen Isolator erstreckt, sondern nur dort, wo Elektronen auf denselben auftreffen, entsteht, so ergibt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung sowohl mit den Messungen des Reflektorstromes, als auch mit der gemessenen Richtungsverteilung der Sekundärelektronen.

Von Wichtigkeit für die endgültige Deutung der Messungen ist daher der durch diese begrenzte Schicht bedingte Potentialverlauf, den Fig. 21 andeutet. Es zeigt sich, daß an den Rändern der Schicht ein starkes Feld entsteht, das, wie sich aus den folgenden Ausführungen ergibt, von

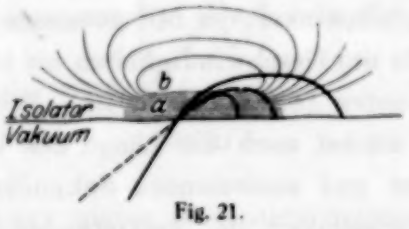


Fig. 21.

——— Weg der Primär- und Sekundärelektronen, wenn der Einfallswinkel klein ist.
— — — Weg der Primär- und Sekundärelektronen, wenn der Einfallswinkel wenig kleiner als der Abfallwinkel ist.
. . . . . Weg der Primär- und Sekundärelektronen, wenn der Einfallswinkel wenig größer als der Abfallwinkel ist.

Einfluß auf den Sekundärelektronenstrom ist. In der Figur ist b das Gebiet der mittleren Eindringungstiefe der Elektronen, das sich auf dem Raumladungspotential P befindet. Der Potentialabfall zur Oberfläche (a) ist näherungsweise wohl als linear anzunehmen, was jedoch keinen wesentlichen Einfluß auf die hier durchgeführten Betrachtungen hat.

Bei senkrechtem Eintritt der Primärelektronen in den Isolator, also bei einem Einfallswinkel von 0^0, werden zunächst ziemlich wenig Sekundärelektronen austreten, da infolge des kurzen Weges unterhalb der Potentialschicht nur wenige ausgelöst werden und die oberhalb dieser entstehenden nicht so leicht zur Oberfläche zurückgelangen können. Mit wachsendem Einfallswinkel entstehen unterhalb der Schicht immer mehr Sekundär-

elektronen, da der Weg der Primärelektronen dort immer größer wird; andererseits treten aber auch immer mehr Sekundärelektronen, die hinter der Schicht ausgelöst wurden, aus, da sie bei größeren Einfallswinkeln der Primärelektronen in das starke Feld am Rande der Schicht gelangen. Daß die Elektronenbeweglichkeit hier so groß angenommen wird, ist wegen der großen Feldstärken wohl berechtigt. Besonders viele von diesen Elektronen werden infolge des Feldes austreten, wenn die Höhe der Parabel, die nach den obigen Ausführungen die Primärelektronen beschreiben, gerade noch etwas größer ist als die Höhe der Schicht, da das ionisierende Elektron gerade am Rande des starken Potentialgefälles verläuft und die Sekundärelektronen dann fast alle in dieses Feld gelangen. Fig. 21 zeigt die hierbei auftretenden Verhältnisse.

Wird die Parabelhöhe ein wenig kleiner als die Höhe der Schicht, so werden infolge des kurzen Weges zwischen Oberfläche und Schicht nur wenige Sekundärelektronen austreten, außerdem müssen noch einige Primärelektronen, allerdings mit stark verminderter Geschwindigkeit, den Reflektor verlassen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, geht daraus hervor, daß im Faradayschen Käfig Elektronen bis 130 Volt Geschwindigkeit bei dem kritischen Einfallswinkel von 50^0 gemessen wurden, während bei anderen Einfallswinkeln nur Geschwindigkeiten bis höchstens etwa 60 Volt festgestellt werden konnten (siehe Tabelle 5). Wird der Einfallswinkel nun noch größer, so wächst auch die Länge des Weges und damit die Anzahl der ausgelösten und austretenden Sekundärelektronen, während die Anzahl und Geschwindigkeit der austretenden Primärelektronen geringer wird. Der Sekundärelektronenstrom muß also, um es noch einmal zusammenfassend zu sagen, vor dem Einfallswinkel, für den die Parabelhöhe gleich der Schichthöhe wird, zunächst langsam, dann schneller steigen, darauf kurz nach diesem Winkel sinken, um dann wieder anzusteigen. Dies entspricht dem tatsächlichen Verlauf der Reflektorstromkurven, wie er in Fig. 4 dargestellt wird.

Tabelle 5.

Reflektorstellung . . . Grad	10	20	30	40	50	60	70
Maximum verschwindet bei Gegenspannung am Faradaykäfig von . . . . . Volt	50	55	70	100	135	65	40
Maximum wird durch 10 Volt Gegenspannung geschwächt um . . . . . %	36	35	44	49	24	23	29

Hierbei ist jedoch zu beachten, daß der Reflektorstrom nur dann dem Strom der austretenden Sekundärelektronen gleich ist, wenn an den Reflektorhalter eine negative Vorspannung gelegt ist. Denn der durch den Reflektor fließende Strom besteht aus zwei Teilen, dem Strom in Richtung Erde–Reflektor, der durch die aus dem Isolator in das Vakuum austretenden Elektronen entsteht, und dem Strom in Richtung Reflektor –Erde, der von den Elektronen verursacht wird, die durch den Isolator in den Halter eindringen und von dort zur Erde abfließen. Dieser letztgenannte Strom verschwindet fast vollständig, wenn an den Halter eine negative Vorspannung gelegt wird, weil die Elektronen, die ihn verursachen, schon im Isolator infolge des langen Weges einen starken Geschwindigkeitsverlust erlitten haben und schon durch eine kleine Gegenspannung beinahe vollständig abgebremst werden. Ohne Gegenspannung

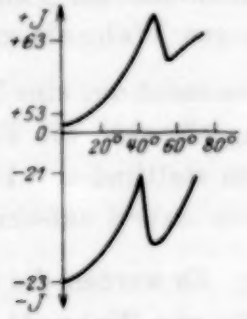


Fig. 22.

am Reflektorhalter superponieren sich beide Ströme; da in diesem Falle die Kurve des Reflektorstromes in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Primärelektronen gegenüber der mit Vorspannung aufgenommenen Kurve nur eine Parallelverschiebung zeigt (Fig. 22), ist anzunehmen, daß der Strom in Richtung Reflektor–Erde bis zu einem Einfallswinkel von 70°, bis zu dem die Messungen sich erstrecken, in seiner Abhängigkeit vom Einfallswinkel keine Unstetigkeit zeigt, was allerdings nicht ohne weiteres auf Grund der Betrachtungen über die Abhängigkeit des Stromes der austretenden Elektronen vom Einfallswinkel erklärlich ist. Abgesehen von der Kurvenverschiebung bei 0 Volt Vorspannung, die nicht ganz sicher gedeutet werden kann, stehen alle anderen Messungen in vollkommener Übereinstimmung mit der hier aufgestellten Theorie.

Auch die gemessene Richtungsverteilung der Sekundärelektronen, die immer ein Maximum zwischen Normale und Reflexionswinkel aufweist, findet durch die obigen Betrachtungen eine Erklärung. Wegen der

Geschwindigkeitsverluste wird der Weg der Elektronen, der sonst eine Parabel wäre, im Mittel wahrscheinlich eher durch eine ballistische Kurve wiedergegeben werden. Es muß also das Maximum der Elektronen zwischen Reflektornormale und Reflexionswinkel liegen.

Daß, wie die Messungen von Wehnelt und Beyschlag zeigen, der Abfallwinkel sich mit wachsender Temperatur nach größeren Einfallswinkeln verschiebt, läßt sich dadurch erklären, daß mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit des Glases wächst, was eine Verminderung des Schichtpotentials V verursacht, diese wiederum hat entsprechend der Gleichung

$$\sin \alpha = \sqrt{\frac{V-P}{V}}$$

eine Vergrößerung des Abfallwinkels zur Folge, in Übereinstimmung mit den angeführten Ergebnissen von Wehnelt und Beyschlag.

Die vorliegende Arbeit versucht nur eine Erklärung des von Wehnelt gefundenen Effekts zu geben, läßt aber die Frage offen, ob in geringem Maße eine Elektronenreflexion stattfindet. Diese soll in einer weiteren, bereits in Angriff genommenen Arbeit entschieden werden.

3. Zusammenfassung. Es werden die von Klemperer und Joffé gegebenen Erklärungen für die von Wehnelt veröffentlichten Reflexionsversuche an Isolatoren einer Prüfung unterzogen, indem die vom Reflektor (Glas) kommenden Elektronen in einem um den Reflektor schwenkbaren Faradayschen Käfig, an den Gegenspannungen gelegt werden, aufgefangen werden.

Die Messungen zeigen, daß eine Reflexion von Elektronen, wie sie beide Theorien aus verschiedenen Gründen zur Erklärung des plötzlichen Abfalls des Sekundärelektronenstromes bei einem bestimmten Einfallswinkel der Primärelektronen annehmen, nicht auftritt.

Bei diesen Messungen wurde gefunden, daß die Richtungsverteilung der Sekundärelektronen an Glas Maxima aufwies, die bei den daraufhin aufgenommenen Verteilungskurven gewisse Gesetzmäßigkeiten zeigten.

Die an Platin als Reflektormaterial gemessenen Verteilungskurven zeigen sämtlich eine gesetzmäßige Anordnung der auch dort auftretenden Maxima.

Für die bei der Sekundärelektronenemission an Isolatoren beobachteten Erscheinungen wird, unter der Annahme einer durch die auf-

treffenden Primärelektronen verursachten Potentialschicht, eine Theorie aufgestellt, die qualitativ in vollständiger Übereinstimmung mit den Messungen steht.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Berlin. Für die Anregung und weitgehende Unterstützung sind wir unserem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt sehr zu Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, November 1928.

Zur Struktur der Multiplett-S-Zustände in zweiatomigen Molekülen. I.

Von **H. A. Kramers** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

Die eigentümliche Aufspaltung, die Mulliken bei den Rotationsniveaus des ^3S-Normalzustandes bei O_2 gefunden hat, läßt sich theoretisch erklären, wenn man Rücksicht nimmt auf die wechselseitige Energie der Elektronenmagnete. Ein zur Berechnung dieser Aufspaltung benutzter Hilfssatz wird in einer zweiten Arbeit bewiesen.

§ 1. Herr van Vleck* hat gezeigt, daß der Paramagnetismus von Sauerstoffgas sich aus der Annahme eines ^3S-Niveaus für den Grundzustand des O_2-Moleküls erklärt. Neuerdings hat Mulliken** eine neue Deutung der atmosphärischen Sauerstoffbanden vorgeschlagen, nach der diese Banden von Übergängen aus dem ^3S-Normalzustand in einen angeregten ^1S-Zustand herrühren. In der Mullikenschen Analyse, die also im Einklang mit dem van Vleckschen Resultate ist, besteht das Aufspaltungsbild jedes Rotationsniveaus des ^3S-Zustandes aus einem sehr engen Dublett, den Quantenzahlen $j = l \pm 1$ entsprechend (j = Totaldrehimpuls; l = Rotationsquantenzahl), dessen Schwerpunkt um einen für alle l-Werte ($l = 1, 3, 5 \ldots$)*** praktisch konstanten Betrag vom Niveau $j = l$ entfernt ist. Dies Resultat ist beim ersten Anblick etwas befremdend, da man nach der Hundschen Theorie**** nur eine Aufspaltung erwarten würde, die ungefähr proportional l anwächst; eine solche Aufspaltung würde ja durch die Wechselwirkung des resultierenden Spinvektors mit dem von dem rotierenden Molekül herrührenden Magnetfeld bewirkt werden. In dieser Arbeit wird gezeigt, wie die gefundene Aufspaltung sich erklärt, wenn außer dem soeben genannten Effekt noch die Wechselwirkung der Elektronenmagnete berücksichtigt wird.

Bekanntlich kann man die Anwesenheit des Elektronenspins in einem System mit mehreren Elektronen dadurch in Rechnung setzen, daß man dreierlei Arten von Termen in die Energiefunktion einführt†.

---

* J. H. van Vleck, Phys. Rev. **31**, 587, 1928.

** R. S. Mulliken, ebenda **32**, 880, 1928. Ich danke an dieser Stelle Herrn Mulliken herzlich dafür, daß er mir seine Resultate vor der Publikation mitgeteilt hat.

*** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 261, 1927; F. Hund, ebenda **42**, 108, 1927.

**** F. Hund, ebenda **36**, 657, 1926; **42**, 93, 1927.

† W. Heisenberg, ebenda **39**, 499, 1926. Vgl. insbesondere S. 514.

Diese Terme beziehen sich auf die Wechselwirkung des Spins eines Elektrons mit a) der Bahn desselben Elektrons, b) den Bahnen der anderen Elektronen, c) den Spins der anderen Elektronen, und haben die Form:

$$\mathcal{Q}_a = \frac{e}{2mc^2} \sum_k ([\mathfrak{E}_k \mathfrak{v}_k] \mathfrak{s}_k), \tag{1a}$$

$$\mathcal{Q}_b = \frac{e}{mc} \sum_k (\mathfrak{H}_k \mathfrak{s}_k), \tag{1b}$$

$$\mathcal{Q}_c = \frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_{kk'} \frac{-3 (\mathfrak{s}_k \mathfrak{r}_{kk'}) (\mathfrak{s}_{k'} \mathfrak{r}_{kk'}) + (\mathfrak{s}_k \mathfrak{s}_{k'}) \mathfrak{r}_{kk'}^2}{r_{kk'}^5}. \tag{1c}$$

Dabei bedeuten $\mathfrak{v}_k$ und $\mathfrak{s}_k$ Geschwindigkeit und Spinmoment des k-ten Elektrons, $\mathfrak{E}_k$ und $\mathfrak{H}_k$ elektrische und magnetische Feldstärke am Orte dieses Elektrons, $\mathfrak{r}_{kk'}$ den Radiusvektor vom k-ten zum k'-ten Elektron. Die Summation in (1c) ist über alle Elektronenpaare zu erstrecken.

In den meisten Atomproblemen überwiegt der Einfluß von $\mathcal{Q}_a + \mathcal{Q}_b$ bei weitem den von $\mathcal{Q}_c$. Heisenberg (l. c.) hat aber gezeigt, daß diese beiden Einflüsse bei niedriger Atomnummer noch von derselben Größenordnung sind; so können die Anomalien in der Triplettaufspaltung bei He I und Li II ganz aus dem Einfluß von $\mathcal{Q}_c$ erklärt werden. Dies Resultat bedeutete eine starke Stütze für die Richtigkeit des Ansatzes (1) für das Mehrelektronenproblem. Eine weitere Stütze erhalten wir nun in unserem Falle eines zweiatomigen Moleküls im S-Zustand. Hier liegt es nämlich so, daß $\mathcal{Q}_a + \mathcal{Q}_b$ in erster Näherung zu gar keiner Aufspaltung Anlaß gibt; die Rotation des Moleküls bedingt nur die kleine, oben erwähnte, mit l proportionale Aufspaltung. Dagegen gibt $\mathcal{Q}_c$ zu einer Aufspaltung Anlaß, die für alle l von derselben Größenordnung ist (außer für $l = 0$, wo sie verschwindet), und die für Tripletts genau den von Mulliken bei O_2 gefundenen Typus hat.

§ 2. Der Nachweis dieser Behauptung erfordert zunächst den Beweis des folgenden Hilfssatzes: Um die Wechselwirkung des Elektronenspins zu berücksichtigen, darf man genau so rechnen, als ob der resultierende Spinvektor $\mathfrak{s} = \sum_k \mathfrak{s}_k$ der Elektronen eine Wechselwirkungsenergie mit dem Gerüst der Elektronenbahnen hätte, die mit $3\cos^2\alpha - 1$ proportional ist, wobei α der Winkel zwischen $\mathfrak{s}$ und der Achse des Moleküls ist. Den Beweis dieses Satzes, den ich nicht ohne Heranziehung gruppentheoretischer Hilfsmittel geben kann, werde ich in einer zweiten Mitteilung nachholen. Wir werden ihn hier als richtig voraussetzen und den

Aufspaltungstypus für Tripletts aus ihm ableiten und mit der Erfahrung bei O_2 vergleichen.

Aus unserem Satze folgt, daß die Wechselwirkungsenergie, gemittelt über die Rotation des Moleküls, nur von der relativen Lage des Spinvektors $\mathfrak{s}$ und des Drehimpulsvektors $\mathfrak{l}$ des Moleküls abhängt, und daß die stationären Zustände dadurch zustande kommen, daß $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{l}$ sich zu einem resultierenden zeitlich invarianten Drehimpulsvektor $\mathfrak{j}$ des ganzen Moleküls zusammensetzen. Es handelt sich um ein Problem von säkularen Störungen. Das ungestörte System besteht aus einer im Raume frei rotierenden Hantel, dem Molekül entsprechend, und einem freien Spinvektor, dessen Komponenten die Eigenwerte $0, \pm \frac{h}{2\pi}$ annehmen können. Als Eigenfunktionen der Hantel nehmen wir die durch geeignete Faktoren normierten Kugelflächenfunktionen $P_l^{m_l}(\cos\vartheta)\, e^{i m_l \varphi}$, wo ϑ und φ die Richtung der Hantel im Raume bestimmen, und wobei wir den uns hier nicht interessierenden, auf die Oszillation sich beziehenden Faktor schon weggelassen haben. Als Eigenfunktionen des Spinvektors $\mathfrak{s}$ nehmen wir die drei Zustände, wo die Spinkomponente s_x entlang der Polarachse ihre drei Eigenwerte $m_s \frac{h}{2\pi}$ $(m_s = 1, 0, -1)$ annimmt. Die Energie des ungestörten Gesamtsystems hängt nur von l ab,

$$\left(E_l = \frac{l(l+1)h^2}{8\pi^2 \mathfrak{J}},\quad \mathfrak{J} = \text{Trägheitsmoment}\right):$$

die Zustände sind $3(2l+1)$fach entartet.

Die Störungsenergie hat nach unserem Hilfssatz, wenn $\mathfrak{n}$ der Einheitsvektor in der Richtung der Molekülachse ist, die Form:

$$\Omega = \frac{4\pi^2 A}{h^2}\{3(\mathfrak{s}\mathfrak{n})^2 - \mathfrak{s}^2\}. \tag{2}$$

wo A ein positiver oder negativer Faktor von der Dimension einer Energie ist, dessen Wert von der Elektronenbewegung im betrachteten Zustand abhängt. Indem wir annehmen, daß die von Ω bewirkte Aufspaltung klein ist, verglichen mit der Aufspaltung nach l, brauchen wir also nur noch die Matrixkomponenten von Ω, die bei gegebenem l allen möglichen Sprüngen vom m_l und m_s entsprechen, zu berechnen und die Eigenwerte der so entstandenen Matrix zu bestimmen. Wegen der Konstanz des totalen Impulsmoments und insbesondere seiner Kom-

ponente $m = m_l + m_s$ entlang der Polarachse sind sie nur von Null verschieden für Sprünge, bei denen m sich nicht ändert, und die Säkulardeterminante zerfällt (für $l > 0$) in zwei einreihige, zwei zweireihige und $2l-1$ dreireihige Determinanten*. Es kommen in jeder Teildeterminante jedesmal dieselben Wurzeln vor, die sich rational in l ausdrücken; die drei verschiedenen Wurzeln ergeben eben die energetische Aufspaltung des Rotationsniveaus. Sie entsprechen der dreifachen Weise, in der die Vektoren $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{l}$ zu einem Vektor $\mathfrak{j}$ zusammengesetzt werden können.

Bezeichnen wir noch $s_y + i s_z$ mit s_+ und $s_y - i s_z$ mit s_-, so nimmt (2) die Form an:

$$\begin{aligned}\frac{h^2 \Omega}{4\pi^2 A} = &\left(s_x^2 - \frac{s_+ s_- + s_- s_+}{4}\right)(3\cos^2\vartheta - 1)\\ &+ \frac{3}{2}\sin\vartheta\cos\vartheta\,[(s_x s_+ + s_+ s_x)\,e^{-i\varphi} + (s_x s_- + s_- s_x)\,e^{i\varphi}]\\ &+ \frac{3}{4}\sin^2\vartheta\,[s_+^2\,e^{-2i\varphi} + s_-^2\,e^{+2i\varphi}].\end{aligned} \tag{3}$$

In bezug auf m_s entsprechen s_x, s_+ und s_- die Matrizen:

$$\left\|\begin{matrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & +1\end{matrix}\right\|,\quad \left\|\begin{matrix}0 & \sqrt{2} & 0\\ 0 & 0 & \sqrt{2}\\ 0 & 0 & 0\end{matrix}\right\| \text{ und } \left\|\begin{matrix}0 & 0 & 0\\ \sqrt{2} & 0 & 0\\ 0 & \sqrt{2} & 0\end{matrix}\right\|. \tag{4}$$

Mit Hilfe dieser Ausdrücke und mittels der Integrale:

$$\left.\begin{aligned}\int (3\cos^2\vartheta - 1)\,\{P_l^0(\cos\vartheta)\}^2\,d(\cos\vartheta) &= \frac{2l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)},\\ \int (3\cos^2\vartheta - 1)\,\{P_l^1(\cos\vartheta)\}^2\,d(\cos\vartheta) &= \frac{2(l^2+l-3)}{(2l-1)(2l+3)},\\ \int \sin\vartheta\cos\vartheta\,P^0(\cos\vartheta)\,P_l^1(\cos\vartheta)\,d(\cos\vartheta) &= \frac{\sqrt{l(l+1)}}{(2l-1)(2l+3)},\\ \int \sin^2\vartheta\,\{P_l^1(\cos\vartheta)\}^2\,d(\cos\vartheta) &= \frac{2l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)},\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

* Das Schema der Rechnung ist ja weitgehend den Rechnungen von Heisenberg und Jordan über den anomalen Zeemaneffekt analog; ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.

wo unter den P sogleich die normierten Funktionen verstanden sind, findet man leicht für die dreireihige Energiematrix, die sich auf $m = 0$ bezieht:

$$\mathfrak{Q} = \frac{A}{(2l-1)(2l+3)} \begin{Vmatrix} l^2+l-3, & -3\sqrt{\frac{l(l+1)}{2}}, & 3l(l+1), \\ -3\sqrt{\frac{l(l+1)}{2}}, & -2l(l+1), & 3\sqrt{\frac{l(l+1)}{2}}, \\ 3l(l+1), & 3\sqrt{\frac{l(l+1)}{2}}, & l^2+l-3. \end{Vmatrix} \tag{6}$$

Die Eigenwerte dieser Matrix sind gegeben durch:

$$\mathfrak{Q} = \frac{A}{(2l-1)(2l+3)} \cdot \big(-l(2l-1);\ (2l-1)(2l+3);\ -(l+1)(2l+3)\big), \tag{7}$$

wobei, wie man leicht bestätigt [z. B. durch Berücksichtigung der ein- und zweireihigen Säkulardeterminante ($m = l+1$ und $m = l$)], der erste Wert $j = l+1$, der zweite $j = l$ und der dritte $j = l-1$ entspricht:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{Q}_{l+1} &= -A\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{2(2l+3)}\right), \quad \mathfrak{Q}_l = +A, \\ \mathfrak{Q}_{l-1} &= -A\left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2(2l-1)}\right). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Während diese Ergebnisse für $l > 0$ gelten, gilt für $l = 0$ einfach $\mathfrak{Q} = 0$.

§ 3. In der Fig. 1 sind die Aufspaltungsbilder für einige Werte von l eingezeichnet. Für ungerades l ist die für O_2 von Mulliken gefundene Aufspaltung jedesmal an die Seite gestellt, und zwar so, daß die Aufspaltung $\frac{3}{2}A$, welche großen l-Werten entspricht, gleich 2,00 Wellenzahlen gesetzt ist. Die links beigefügten Zahlen bedeuten die j-Werte.

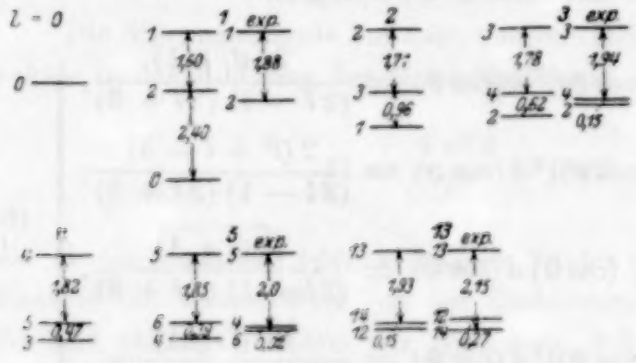


Fig. 1.

Zunächst sehen wir, daß die gefundenen Aufspaltungen denselben Charakter haben wie die theoretisch vorhergesagten. Die Niveaus $j = l \pm 1$ liegen dicht nebeneinander und weisen einen konstanten Abstand vom Niveau $j = l$ auf. Nur für $l = 1$ müßten sie noch ziemlich

weit voneinander liegen; das Niveau $j = 0$ tritt aber bei den $^3S - {}^1S$-Übergängen wegen der Verbotsregel für Übergänge von $j = 0$ nach $j = 0$ nicht auf (vgl. Mulliken, l. c.).

Der Wert von A ist von der zu erwartenden Größenordnung. In der Tat ist der Energieunterschied zwischen zwei Zuständen, wobei zwei Elektronenmagnete im Abstand a Å.-E. einmal beide parallel, ein anderes Mal beide senkrecht zur Richtung ihrer Verbindungslinie liegen, gleich $5/a^3\,\mathrm{cm}^{-1}$. Für $A = 1{,}33\,\mathrm{cm}^{-1}$ ergibt das $a = 1{,}5$ Å.-E., also tatsächlich die Größenordnung des Moleküls.

Eine Abweichung von der Formel (8) besteht jedoch darin, daß schon bei $l = 3$ die Niveaus $j = l \pm 1$ zu nahe aneinandergerückt sind und von $l = 5$ an ihre relative Lage schon gewechselt haben. (Ich habe hier die Mullikenschen Zahlen benutzt; nach den von Ossenbrüggen* gegebenen würde die Inversion zuerst bei $l = 7$ auftreten.) Eine qualitative Deutung dieses Umstandes bietet sich jedoch sofort dar, wenn man noch die im Anfang erwähnte Aufspaltung wegen des Magnetismus des drehenden Moleküls in Betracht zieht. Die Theorie dieses Effekts, auf die wir in dem angekündigten zweiten Artikel noch zurückkommen werden, verlangt, daß diese Aufspaltung einer Wechselwirkungsenergie entspricht, die der Projektion des l-Vektors auf den s-Vektor proportional ist. Wir können also die Landésche Aufspaltungsformel benutzen und werden eine Verschiebung des $j = l + 1$-Niveaus relativ zur Lage des Niveaus $j = l$ erwarten, welche $l + 1$ proportional ist, und eine Verschiebung des Niveaus $j = l - 1$ in der entgegengesetzten Richtung proportional l. Die drei Energieniveaus werden sodann dargestellt durch

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{Q}_{l+1} &= -A\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{2(2l+3)}\right) - B(l+1), \quad \mathfrak{Q}_l = A, \\ \mathfrak{Q}_{l-1} &= -A\left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2(2l-1)}\right) + Bl. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Bei geeigneter Wahl des Vorzeichens dieser Verschiebung (dies Vorzeichen läßt sich, ebensowenig wie das Vorzeichen von A in (2), nicht ohne weiteres vorhersagen) gelangt man eben zu der Erwartung, daß von einem gewissen l-Wert anfangend die Niveaus $j = l \pm 1$ invertiert sind und, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, mit wachsendem l immer weiter auseinander rücken. Doch läßt sich mittels (9) keine genaue quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielen. Die Unterschiede zwischen den feinen Dubletts, so wie sie sich aus der Beobachtung

* W. Ossenbrüggen, ZS. f. Phys. **49**, 167, 1928.

ergeben und so wie (8) sie ergibt mit $A = 1{,}33\,\mathrm{cm}^{-1}$, sind ja in erster Näherung konstant (ungefähr gleich $0{,}4\,\mathrm{cm}^{-1}$) und wachsen kaum mit l an. [Es sei noch bemerkt, daß, wenn man in (9) zum Ausdruck für Ω_l einen konstanten Betrag (ungefähr gleich $2{,}5\,A$) addiert, der empirische Verlauf ziemlich genau durch $A = 0{,}484\,\mathrm{cm}^{-1}$, $B = 0{,}025\,\mathrm{cm}^{-1}$ dargestellt wird.]

Angesichts der Unzulänglichkeit von Formel (9) zur genauen quantitativen Beschreibung kann man an verschiedene Ursachen denken. Erstens könnte es an den Messungen liegen; die feinen Niveaudubletts entsprechen ja Wellenlängenunterschieden von weniger als 0,1 Å.-E. Sodann besteht die Möglichkeit, daß der Ansatz (1) für die Spinenergie nicht einmal in erter Näherung genau richtig ist; eine Behandlung des Spinproblems für Mehrkörpersysteme, welche der Diracschen für das Einkörperproblem ähnlich ist, würde hier vielleicht nähere Aufklärung bringen können. Endlich wären die erwähnten Diskrepanzen vielleicht auf Energieeffekte zweiter Ordnung zurückzuführen; die Terme in (1) sind ja Annäherungen erster Ordnung, und ihr Einfluß ist nur in erster Annäherung berücksichtigt; außerdem ist die Annahme gemacht, daß die Spinaufspaltung klein ist verglichen mit den Abständen der Rotationsniveaus (tatsächlich ist der Abstand der zwei untersten dieser Niveaus gleich $14{,}38\,\mathrm{cm}^{-1}$, das heißt nur etwa siebenmal größer als die Aufspaltung selber).

Utrecht, Dezember 1928.

Zur Aufspaltung von Multiplett-*S*-Termen in zweiatomigen Molekülen. II.

Von **H. A. Kramers** in Utrecht.

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

Es wird unter Zugrundelegung der Heisenbergschen Ausdrücke für die Kopplungsenergie der Spins in einem System mit mehreren Elektronen und unter Heranziehung gruppentheoretischer Hilfsmittel nachgewiesen, daß der Einfluß des Elektronenspins in einem zweiatomigen Molekül im *S*-Zustand einer Wechselwirkung zwischen der Molekülachse und dem resultierenden Spinvektor äquivalent ist. Die Energie dieser Wechselwirkung rührt von den Kräften zwischen den Elektronenmagneten her und ist $3\cos^2\alpha - 1$ proportional (α = Winkel zwischen Molekülachse und resultierendem Spinvektor). Am Schluß wird noch die zuerst von Hund diskutierte Wechselwirkung zwischen der Molekülrotation und den Elektronenspins untersucht.

§ 1. In dieser Arbeit untersuchen wir im Anschluß an die vorangehende Arbeit den Einfluß des Elektronenspins auf die stationären Zustände eines zweiatomigen Moleküls im *S*-Zustand*. Da die Rotation und die Oszillation der Kerne die Elektronenbewegung, so wie sie bei festen Kernen verlaufen würde, nur wenig stören, begnügen wir uns zunächst damit, den Einfluß des Elektronenspins für feste Kerne zu berechnen. Es werde die x-Achse durch die Kerne gelegt und die Raumlage des k-ten Elektrons durch x_k, y_k, z_k gekennzeichnet. Die Anzahl der Elektronen sei n, das resultierende Impulsmoment der Elektronenbahnen um die x-Achse sei im betrachteten stationären Zustand Null (*S*-Zustand), die Multiplizität bei Berücksichtigung der Spins sei $2s+1$. Nach der Quantenmechanik wird der Zustand dann, bei Vernachlässigung der Spins, gekennzeichnet sein durch ein System von g zum selben Eigenwert gehörigen Wellenfunktionen $F_1(x_1 \ldots z_n); \ldots F_i \ldots F_g$. Gegenüber Rotation des Koordinatensystems um die x-Achse sind die F_i invariant, gegenüber Spiegelung an der xy-Ebene sollen sie entweder alle ungeändert bleiben, oder auch alle ihr Vorzeichen wechseln; diese Tatsachen folgen ja daraus, daß wir es mit einem *S*-Zustand zu tun haben**. Gegenüber Permutationen der Elektronen sollen die F_i lineare Substitutionen untereinander erleiden, die eine irreduzible Gruppe bilden, und zwar so, daß

---

* Für die gruppentheoretischen Hilfsmittel, die in dieser Arbeit zur Verwendung kommen, sei der Leser auf das vor kurzem erschienene Weylsche Buch über Quantenmechanik und Gruppentheorie verwiesen.

** R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 818, 1928; E. Wigner und E. E. Witmer, ebenda **51**, 859, 1928.

die F_i vom Symmetrietypus $n = \left\{\frac{n}{2}+s\right\} + \left\{\frac{n}{2}-s\right\}$ sind (wobei $\{a\}$ bedeutet: antisymmetrisch in a Teilchen). Dies folgt ja aus dem Umstand, daß der Zustand die Multiplizität $2s+1$ hat*. Der Entartungsgrad g ist gleich $(2s+1)\dfrac{n!}{\left(\frac{n}{2}+s+1\right)!\left(\frac{n}{2}-s\right)!}$.

Die Elektronenspins seien zunächst ganz von den Elektronenbahnen und voneinander losgekoppelt gedacht. Der mit $\frac{2\pi}{h}$ multiplizierte Wert der Spinkomponente s_{kx} des k-ten Elektrons entlang der x-Achse sei die Spinkoordinate c_k dieses Elektrons. Sie ist nur der Werte $\pm\frac{1}{2}$ fähig; es bestehen daher im ganzen nur 2^n linear unabhängige Funktionen der Spinkoordinaten $C(c_1 \ldots c_n)$.

Man kann eine Anzahl $(2s+1)g$ solcher Funktionen finden von der Eigenschaft, daß sie bei Permutationen zu einer irreduziblen Substitutionsgruppe Anlaß geben, die zum Symmetrietypus $n = \left(\frac{n}{2}+s\right) + \left(\frac{n}{2}-s\right)$ gehört [wobei (a) bedeutet: symmetrisch in a Teilchen].

Wir können diese Funktionen so wählen, daß sie in $2s+1$ Reihen von je g Funktionen zerfallen von der Eigenschaft, daß die Funktionen C_i^τ $(i = 1, 2, \ldots, g)$ der τ-ten Reihe sich bei Permutationen unter sich substituieren, und daß die Summe der n Spinkoordinaten in den Funktionen dieser Reihe nur den Wert τ $(\tau = -s, -s+1, \ldots, s)$ annehmen kann (d. h. in einem magnetischen Felde parallel der x-Achse sind die C_i^τ die Eigenfunktionen, die zum Drehimpuls $\tau\frac{h}{2\pi}$ in der Feldrichtung gehören). Schließlich seien die C_i^τ der Einfachheit halber so gewählt, daß sie sich für jeden τ-Wert bei Permutationen kontragradient zu den F_i transformieren. abgesehen von dem Vorzeichenwechsel der Substitutionsmatrix, die bei ungeraden Permutationen auftreten soll.

Nach diesen Feststellungen lassen sich die „Koordinatenfunktionen" F mittels der Spinfunktionen C zu antisymmetrischen Eigenfunktionen des ungestörten Systems (d. h. mit entkoppelten Spins) ergänzen**. Ihre

---

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927; F. Hund, ebenda **43**, 800, 1927.

** F. Hund, ebenda **43**, 802, 1927; J. v. Neumann und E. Wigner, ebenda **49**, 81, 1928.

Anzahl ist gleich der Multiplizität des Zustandes, also gleich $2s+1$; wir wollen sie mit φ^τ bezeichnen. Es gilt dann:

$$\varphi^\tau = \sum_i F_i C_i^\tau. \tag{1}$$

Wir nehmen diese Funktionen als normiert an.

§ 2. Die Kopplung der Spins an die Elektronenbahnen und an einander wird nun in Rechnung gesetzt durch Berücksichtigung der Störungsfunktion*:

$$\mathfrak{Q} = \frac{e}{2mc^2}\sum_k ([\mathfrak{E}_k \mathfrak{v}_k]\,\mathfrak{s}_k) + \frac{e}{mc}\sum_k (\mathfrak{H}_k \mathfrak{s}_k) + \frac{e^2}{m^2c^2}\sum_{kk'} \frac{-3\,(\mathfrak{s}_k \mathfrak{r}_{kk'})\,(\mathfrak{s}_{k'} \mathfrak{r}_{kk'}) + (\mathfrak{s}_k \mathfrak{s}_{k'})\, r_{kk'}^2}{r_{kk'}^5}. \tag{2}$$

Für die Bezeichnungsweise sei auf die vorangehende Arbeit verwiesen. Der Einfluß der Störung wird in erster Näherung (der Ausdruck für $\mathfrak{Q}$ beansprucht überhaupt nur Gültigkeit in erster Annäherung) durch die Matrizenelemente

$$\mathfrak{Q}_{\tau'\tau} = \mathfrak{S}\int \tilde{\varphi}^{\tau'}\,\mathfrak{Q}\,\varphi^\tau\,d\omega = \sum_{i'}\sum_i \mathfrak{S}\int \tilde{C}_{i'}^{\tau'}\,\tilde{F}_{i'}\,\mathfrak{Q}\,F_i\,C_i^\tau\,d\omega \tag{3}$$

bestimmt, wobei $\int d\omega$ die Integration über alle Werte der Koordinaten $x_1 \ldots z_n$ und $\mathfrak{S}$ die Summation über alle möglichen Werte der Spinkoordinaten $c_1 \ldots c_n$ bedeutet. $\mathfrak{Q}$ ist dabei ein Hermitescher Operator, welcher auf φ^τ wirkt; $\mathfrak{Q}_{\tau'\tau}$ ist eine Hermitesche Matrix. Das Zeichen $\tilde{}$ bedeutet komplex-konjugiert.

Bei der Integration $\int d\omega$ stellt sich nun zunächst heraus, daß die zwei ersten Terme auf der rechten Seite von (2) keinen Beitrag liefern. Man betrachte zuerst die Größen $[\mathfrak{E}_k \mathfrak{v}_k]$. Ihre Bedeutung als quantenmechanischer Operator ist $\frac{1}{2m}\frac{h}{2\pi i}\{[\mathfrak{E}_k \nabla_k] - [\nabla_k \mathfrak{E}_k]\}$, wo ∇_k für den Vektor mit Komponenten $\frac{\partial}{\partial x_k}, \frac{\partial}{\partial y_k}, \frac{\partial}{\partial z_k}$ geschrieben ist, während $\mathfrak{E}_k$ die Koordinatenfunktion

$$\mathfrak{E}_k = -e\sum_{k'} \frac{\mathfrak{r}_{k'k}}{r_{k'k}^3} + \frac{N_1 e\,\mathfrak{r}_{1k}}{r_{1k}^3} + \frac{N_2 e\,\mathfrak{r}_{2k}}{r_{2k}^3} \tag{4}$$

bedeutet. Die Summation erstreckt sich über alle Teilchen außer den k-ten; $N_1 e$ und $N_2 e$ sind die Ladungen der Kerne; $\mathfrak{r}_{1k}$ und $\mathfrak{r}_{2k}$ die Radiusvektoren von den Kernen zum k-ten Elektron. Man sieht nun leicht,

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 514, 1926.

daß die Vektorkomponenten von $[\mathfrak{E}_k v_k]$ ihr Vorzeichen wechseln, entweder bei der Transformation $y_k \to -y_k (k = 1 \ldots n)$, oder bei $z_k \to -z_k$, oder auch bei beiden. Das Produkt $\widetilde{F}_{i'} F_i$ bleibt aber bei diesen Transformationen ungeändert. Die Integrale über $d\omega$ verschwinden daher. In ähnlicher Weise zeigt man, daß die Integrale über $d\omega$, zu denen das zweite Glied in (2) Anlaß gibt, verschwinden.

Die Integrale, zu denen das dritte Glied in (2) uns führt, verschwinden nicht. Bezeichnen wir die Summanden, aus denen es besteht, mit $\mathfrak{Q}_{k\,k'}$, so gilt:

$$\mathfrak{Q}_{k\,k'} = \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r_{k\,k'}^5} \{s_{k\,x} s_{k'\,x} (-2 x_{k\,k'}^2 + y_{k\,k'}^2 + z_{k\,k'}^2) + \cdots + \cdots - 3 (s_{k\,x} s_{k'\,y} + s_{k\,y} s_{k'\,x}) x_{k\,k'} y_{k\,k'} - \cdots - \cdots\}. \quad (5)$$

Wegen der Symmetrieeigenschaft von φ^τ liefert jeder dieser Summanden in (3) denselben Beitrag zu $\mathfrak{Q}_{\tau'\tau}$. Für die allgemeine Rechnung gibt das aber keine besondere Vereinfachung. Bei der Integration über $d\omega$ in (3) liefert (5) uns Integrale vom Typus:

$$(x\,x)_{k\,k'}^{i'\,i} = \int \frac{x_{k\,k'}^2}{r_{k\,k'}^5} \widetilde{F}_{i'} F_i \, d\omega, \quad (x\,y)_{k\,k'}^{i'\,i} = \int \frac{x_{k\,k'} y_{k\,k'}}{r_{k\,k'}^5} \widetilde{F}_{i'} F_i \, d\omega. \quad (6)$$

Wegen der Invarianz von $\widetilde{F}_{i'} F_i$ gegenüber Spiegelungen in einer Ebene durch die x-Achse verschwinden die Produktterme $(x\,y)$; wegen ihrer Invarianz gegenüber Drehungen um die x-Achse gilt weiter:

$$(y\,y) = (z\,z).$$

Setzen wir noch

$$A_{k\,k'}^{i'\,i} = \left(\frac{e\,h}{2\pi m c}\right)^2 \int \frac{x_{k\,k'}^2 - y_{k\,k'}^2}{r_{k\,k'}^5} \widetilde{F}_{i'} F_i \, d\omega, \quad (7)$$

wo A die Dimensionen einer Energie hat, so findet man leicht, daß (3) sich in folgende Form bringen läßt:

$$\mathfrak{Q}_{\tau'\tau} = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \sum_{k\,k'} \sum_{i'} \sum_{i} A_{k\,k'}^{i'\,i} \sum \widetilde{C}_{i'}^{\tau'} (-2 s_{k\,x} s_{k'\,x} + s_{k\,y} s_{k'\,y} + s_{k\,z} s_{k'\,z}) C_i^\tau. \quad (8)$$

Wir behaupten nun, daß die Größen

$$T_{k\,k',\,\tau'\tau}^{i'\,i} = \sum \widetilde{C}_{i'}^{\tau'} (-2 s_{k\,x} s_{k'\,x} + s_{k\,y} s_{k'\,y} + s_{k\,z} s_{k'\,z}) C_i^\tau \quad (9)$$

für verschiedene τ' und τ genau dieselben Verhältnisse zueinander haben werden wie die Matrixkomponenten, welche die Größe $-2 s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$ darstellen, wobei s_x, s_y, s_z die Komponenten eines freien Drehimpulsvektors im Raume vom Betrage $s \frac{h}{2\pi}$ sind, und wobei die Zeilen und Kolonnen

sich auf die Eigenwerte $\tau \frac{h}{2\pi}$ von s_x beziehen ($\tau = -s, -s+1, \ldots, s$)*. Der Proportionalitätsfaktor hängt dabei noch von i', i, k, k' ab. Die Behauptung läßt sich also folgendermaßen schreiben:

$$T^{i'\,i}_{k\,k',\,\tau'\,\tau} = a^{i'\,i}_{k\,k'}\,(-2\,s_x^2 + s_y^2 + s_z^2)_{\tau'\,\tau}, \tag{10}$$

wo die a dimensionslose Konstanten sind.

Zum Beweise betrachten wir die Art, in der die Faktoren, die im zweiten Glied von (9) auftreten, sich gegenüber Drehungen des Koordinatensystems im Raume verhalten. Für jede Lage R des Achsenkreuzes lassen sich Spinfunktionen $C^{\tau}_{\underset{i}{R}}$ definieren mit den Eigenschaften, die auf S. 430 beschrieben wurden, und wir wissen aus der Quantenmechanik**, daß die ursprünglichen C_i^{τ} sich bei den Raumdrehungen R gemäß einer irreduziblen Substitutionsgruppe vom Grade $2s+1$ transformieren:

$$C^{\tau}_{\underset{i}{R}} = \sum_{\bar{\tau}} b^{R}_{\tau\,\bar{\tau}}\, C_i^{\bar{\tau}}. \tag{11}$$

Diese Gleichung gilt für jedes i. Weiter gilt, und das ist wesentlich für unseren Beweis, daß der Ausdruck $-2\,s_{k\,x}\,s_{k'\,x} + s_{k\,y}\,s_{k'\,y} + s_{k\,z}\,s_{k'\,z}$ bei Raumdrehungen ebenfalls zu einer irreduziblen Substitutionsgruppe Anlaß gibt. Betrachten wir z. B. die fünf Größen

$$\left.\begin{aligned} G_1 &= -2\,s_{k\,x}\,s_{k'\,x} + s_{k\,y}\,s_{k'\,y} + s_{k\,z}\,s_{k'\,z},\\ G_2 &= s_{k\,y}\,s_{k'\,y} - s_{k\,z}\,s_{k'\,z},\\ G_3 &= \tfrac{1}{2}\,(s_{k\,y}\,s_{k'\,z} + s_{k\,z}\,s_{k'\,y}),\\ G_4 &= \tfrac{1}{2}\,(s_{k\,x}\,s_{k'\,y} + s_{k\,y}\,s_{k'\,x}),\\ G_5 &= \tfrac{1}{2}\,(s_{k\,x}\,s_{k'\,z} + s_{k\,z}\,s_{k'\,x}), \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

die für jede Lage R des Achsenkreuzes definiert sind, so wissen wir, da $s_{k\,x}$, $s_{k\,y}$ und $s_{k\,z}$ selbst sich wie ein Vektor transformieren, daß die G sich wie die Kugelflächenfunktionen zweiten Grades transformieren; diese Transformationen bilden eben die Darstellung der Raumgruppe mittels einer irreduziblen Substitutionsgruppe fünften Grades:

$$G^R_{\varrho} = \sum_{\bar{\varrho}} c^{R}_{\varrho\,\bar{\varrho}}\, G_{\bar{\varrho}}, \quad (\varrho, \bar{\varrho} = 1, 2 \ldots 5), \tag{13}$$

wobei die $G_{\bar{\varrho}}$ sich auf die ursprüngliche Lage des Koordinatensystems beziehen.

---

* $(s_x)_{\tau'\,\tau} = \tau \frac{h}{2\pi}\,\delta^{\tau'}_{\tau}$, $(s_y \pm i\,s_z)_{\tau'\,\tau} = \frac{h}{2\pi i}\sqrt{(s \pm \tau')\,(s \mp \tau)}\,\delta^{\tau'}_{\tau \pm 1}$.

** Vgl. das Weylsche Buch, § 55, S. 254.

Betrachten wir jetzt die auf bestimmte Werte von i', i, k, k' sich beziehenden Größen

$$T^{\varrho}_{\tau'\tau} = \sum \widetilde{C}^{\tau'}_{i'} G_{\varrho} C^{\tau}_{i}, \tag{14}$$

so sind die T offenbar unabhängig davon, auf welches Achsenkreuz sich die $\widetilde{C}'\partial$, $G'\partial$ und $C'\partial$ beziehen. Üben wir auf diese Größen also die Transformationen (11) und (13) aus, so bleiben die T dieselben. Dies erlaubt nun, die T bis auf einen gemeinschaftlichen Faktor eindeutig zu bestimmen. Wir machen Gebrauch davon, daß die Substitutionsgruppe, die angibt, wie die Produkte $\widetilde{C}^{\tau'}_{i'} C^{\tau}_{i}$ (die Werte der Spinkoordinaten, auf die sich die beiden Faktoren beziehen, brauchen nicht dieselben zu sein) sich bei Drehungen transformieren, sich ausreduzieren läßt und in $2s+1$ irreduzible Gruppen von den Graden $1, 3, \ldots, 4s+1$ zerfällt. Es mögen die Kombinationen von C-Produkten, die sich nach diesen Gruppen transformieren, durch

$$D^{\varrho'} = \sum_{\tau'\tau} d^{\varrho'}_{\tau'\tau} \widetilde{C}^{\tau'}_{i'} C^{\tau}_{i} \quad \left(\varrho' = 1, 2, \ldots, (2s+1)^2\right) \tag{15}$$

gegeben sein. Die Werte $\varrho' = 1, 2, \ldots, 5$ sollen dabei dem irreduziblen Bestandteil vom Grade 5 entsprechen (einen solchen Bestandteil gibt es immer, wenn nur $s \geqq 1$, d. h. sobald wir es mit einem Tripplettzustand oder mit einer noch höheren Multiplizität zu tun haben). Die $d^{\varrho'}$ $(\varrho' = 1, 2, \ldots, 5)$ können wir immer so wählen, daß die zugehörigen D sich bei jeder Drehung kontragradient zu den G transformieren (13). Führen wir jetzt noch die Größen

$$T^{\varrho}_{\varrho'} = \sum_{\tau'\tau} d^{\varrho'}_{\tau'\tau} T^{\varrho}_{\tau'\tau} \quad \left(\varrho = 1, 2, \ldots, 5; \quad \varrho' = 1, 2, \ldots, (2s+1)^2\right) \tag{16}$$

ein, so gilt

$$T^{\varrho}_{\varrho'} = \sum \sum_{\tau'\tau} d^{\varrho'}_{\tau'\tau} \widetilde{C}^{\tau'}_{i'} G_{\varrho} C^{\tau}_{i}. \tag{17}$$

Üben wir nun auf die Faktoren $\widetilde{C}$, G und C mittels (11) und (13) die zu einer Raumdrehung R gehörige Substitution aus, wobei das $T^{\varrho}_{\varrho'}$ sich also nicht ändert, und mitteln wir über R, so bekommen wir wegen der bekannten Orthogonalitätseigenschaften der Koeffizienten irreduzibler Substitutionsgruppen:

$$T^{\varrho}_{\varrho'} = \tfrac{1}{b} \sum_{\bar{\varrho}} T^{\bar{\varrho}}_{\bar{\varrho}} \delta^{\varrho}_{\varrho'}. \tag{18}$$

Dies System hat nur eine von $T = 0$ verschiedene Lösung:

$$T^{\varrho}_{\varrho'} = \sum_{\tau'\tau} d^{\varrho'}_{\tau'\tau} T^{\varrho}_{\tau'\tau} = f \delta^{\varrho}_{\varrho'}, \tag{19}$$

wo f irgend einen von i', i, k, k' abhängigen Koeffizienten bedeutet. Da nun die Determinante der d von Null verschieden ist, sind die durch (14) definierten Größen $T^{\varrho}_{\tau'\tau}$, und im besonderen die durch (9) definierten Größen $T^{1}_{\tau'\tau}$, bis auf einen Faktor vollkommen bestimmt. Wäre die Substitutionsgruppe, die durch Raumdrehungen aus G_1 erzeugt wird, nicht irreduzibel gewesen, so hätten wir durch Betrachtung der Raumdrehungen allein weniger über die T aussagen können; bei der verfolgten Methode würden da mehrere unbestimmte Faktoren in den allgemeinen Ausdrücken für die T aufgetreten sein.

Um jetzt die Form der $T^{\varrho}_{\tau'\tau}$ tatsächlich zu bestimmen, brauchen wir nur noch zu bemerken, daß die Gleichungen (19) eben durch die Matrixkomponenten $\tau'\tau$ der fünf Größen

$$H_1 = -2s_x^2 + s_y^2 + s_z^2, \quad H_2 = s_y^2 - s_z^2, \quad H_3 = \tfrac{1}{2}(s_y s_z + s_z s_y)$$
$$H_4 = \tfrac{1}{2}(s_x s_y + s_y s_x) \quad H_5 = \tfrac{1}{2}(s_x s_z + s_z s_x) \qquad (20)$$

befriedigt werden, wo s_x, s_y, s_z, wie gesagt, die Komponenten eines Drehimpulsvektors vom Betrag $s\frac{h}{2\pi}$, oder, kurz gesprochen, des resultierenden Spinvektors sind. Dies folgt z. B. sofort aus dem Umstand, daß diese Matrixkomponenten dargestellt werden können durch Formeln, die in ihrem Bau der Formel (14) ganz analog sind. Die C^{τ} braucht man nur durch die entsprechenden Kugelflächenfunktionen $P_s^{\tau}(\vartheta, \varphi)$ vom ganz- oder halbzahligen Grade s zu ersetzen, die G durch die fünf Größen H, aufgefaßt als Operatoren, die die Winkel ϑ, φ und Differentiationen nach ϑ und φ enthalten, und die Summation S durch eine Integration über die Kugelfläche. Die P und H erleiden dann bei Raumdrehungen genau dieselben Transformationen wie die C und G, während das Resultat der Integration sich nicht ändert, und wir werden wieder genau auf die Beziehungen (19) zwischen den Matrixkomponenten geführt.

Wir haben also die Behauptung (10) allgemein bewiesen. Formel (8) für die Matrixkomponenten der Störungsfunktion nimmt jetzt folgende Gestalt an:

$$\mathfrak{Q}_{\tau'\tau} = -\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 A\,(-2s_x^2 + s_y^2 + s_z^2)_{\tau'\tau}, \qquad (21)$$

wo A eine Energiegröße ist von der Form:

$$A = -\sum_{k\,k'}\sum_{i'}\sum_{c} A^{i'\,i}_{k\,k'}\,a^{i'\,i}_{k\,k'}. \qquad (22)$$

Nach der Bemerkung auf S. 432 ist das Resultat der Summation $\sum_{kk'}$ unabhängig von k und k', und es könnte also diese Summation durch eine Multiplikation mit $\frac{n(n-1)}{2}$ ersetzt werden.

Formel (21) ist identisch mit dem in der vorangehenden Arbeit benutzten und durch Formel (2) daselbst formulierten Hilfssatz, daß die Wechselwirkung der Elektronenmagnete in ihren Wirkungen auf das Molekül identisch ist mit einer Wechselwirkung, die zwischen der Achse des Moleküls und dem resultierenden Spinvektor stattfindet, und deren Energie $3\cos^2\alpha - 1$ proportional ist (α = Winkel zwischen Molekülachse und Spinvektor).

§ 3. Wir möchten in diesem Abschnitt noch einiges sagen über die Wechselwirkung der Elektronenspins mit dem durch die Rotation des Moleküls hervorgerufenen Magnetfeld*. Diese Wechselwirkung rührt davon her, daß bei der Berücksichtigung der Rotation die in den zwei ersten Gliedern des allgemeinen Störungspotentials (2) auftretenden Größen kleine, der Geschwindigkeit der Kerne proportionale Änderungen erfahren, und zwar so, daß ihr Beitrag zu den Matrixelementen der Störungsenergie nicht verschwindet.

Die Rotation des Moleküls setzt man durch die Annahme in Rechnung, daß die Bewegung der Elektronen relativ zu einem mit den Kernen mitrotierenden Koordinatensystem in nullter Näherung dieselbe ist wie im Falle ruhender Kerne; in nächster Näherung muß man aber mit einer Verzerrung dieser relativen Bewegung rechnen. In nullter Näherung hat die Rotation schon einen Einfluß auf die Größen $\mathfrak{v}_k$ und $\mathfrak{H}_k$ in (2). Die genannte Verzerrung übt, außer auf $\mathfrak{E}_k$, auch einen Einfluß auf $\mathfrak{v}_k$ und $\mathfrak{H}_k$ aus, und zwar von derselben Größenordnung wie der soeben genannte. Die Rotationsverzerrung braucht aber in dem uns hier interessierenden Falle nicht berücksichtigt zu werden, wenn man dafür sorgt, daß die erwähnte Mitbewegung des relativen Koordinatensystems jeweils in einer Drehung um eine zur Kernverbindungslinie senkrechte Achse besteht. Aus Symmetriegründen sieht man, daß in diesem Falle die Verzerrung Änderungen in den beiden ersten Gliedern von (2) induzieren wird, welche bei der Bestimmung der Matrixelemente der Störungsenergie keinen Beitrag liefern.

---

* Vgl. die vorangehende Arbeit, S. 427; F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926; **42**, 93, 1927.

Die gebräuchliche analytische Definition des an die Kerne fest gebundenen Koordinatensystems — etwa die ξ-Achse in der Kernverbindungslinie und die η-Achse entlang der Knotenlinie — entspricht dieser Anforderung nicht. Bei der Berechnung der Zusatzglieder in $\mathfrak{v}_k$ und $\mathfrak{H}_k$ in (2), die von der Rotation stammen, hat man daher jeden Augenblick außer mit der Richtungsänderung der Molekülachse und der Knotenlinie, noch mit einer Rotation in der η, ζ-Ebene zu rechnen. Als Beispiel wählen wir die Berechnung des von der Rotation herrührenden Zusatzgliedes, das vom ersten Glied in (2) stammt. Es seien x, y, z die festen Koordinaten im Raum, ϑ der Winkel zwischen x- und ξ-Achse, ψ die Knotenlänge. Dann gilt

$$\left.\begin{aligned} x &= \xi\cos\vartheta + \zeta\sin\vartheta, \\ y &= \xi\sin\vartheta\sin\psi + \eta\cos\psi - \zeta\cos\vartheta\sin\psi, \\ z &= -\xi\sin\vartheta\cos\psi + \eta\sin\psi + \zeta\cos\vartheta\cos\psi. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Die Kernrotation wird in Rechnung gesetzt, indem wir ϑ und ψ als zeitabhängig annehmen und außerdem, der obigen Bemerkung entsprechend, in $\dot\eta$ und $\dot\xi$ noch ein Zusatzglied von der Form $\zeta\cos\theta\,\dot\psi$ bzw. $-\eta\cos\vartheta\,\dot\psi$ annehmen. Das gibt für die Änderung der Geschwindigkeitskomponenten eines Elektrons infolge der Kernrotation:

$$\left.\begin{aligned} \delta\dot x &= (-\xi\sin\vartheta + \zeta\cos\vartheta)\,\dot\vartheta - \eta\sin\vartheta\cos\vartheta\,\dot\psi, \\ \delta\dot y &= (\xi\cos\vartheta\sin\psi + \zeta\sin\vartheta\sin\psi)\,\dot\vartheta + (\xi\sin\vartheta\cos\psi \\ &\qquad - \eta\sin^2\vartheta\sin\psi)\,\dot\psi, \\ \delta\dot z &= -(\xi\cos\vartheta\cos\psi + \zeta\sin\vartheta\cos\psi)\,\dot\vartheta + (\xi\sin\vartheta\sin\psi \\ &\qquad + \eta\sin^2\vartheta\cos\psi)\,\dot\psi. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Zur Berechnung von $([\mathfrak{E}_k\mathfrak{v}_k]\mathfrak{s}_k)$ brauchen wir jetzt den Ausdruck (4) für $\mathfrak{E}_k$. Der Faktor, der mit s_{kx} zu multiplizieren ist, wird Anlaß geben zu Termen vom Typus

$$\frac{y_{k'k}\,\delta\dot z_k - z_{k'k}\,\delta\dot y_k}{r_{k'k}^3} = -\eta_{k'k}(\xi_k\cos\vartheta + \eta_k\sin\vartheta)\,\dot\vartheta + \big((\xi_{k'k}\xi_k + \eta_{k'k}\eta_k)\sin^2\vartheta - \zeta_{k'k}\xi_k\sin\vartheta\cos\vartheta\big)\dot\psi. \tag{25}$$

Bei der Berechnung der Matrixelemente (3) der Störungsenergie werden jetzt die Koordinatenfunktionen F_i sich auf die relativen Koordinaten beziehen. In derselben Weise wie auf S. 432 von den Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen eines S-Zustandes Gebrauch machend, erhält

man schließlich, nach Integration über $d\omega$, einen Term in $\Omega_{\tau'\tau}$ vom Typus

$$A_k^{f'i}\, s_{kx} \sin^2\vartheta\,\psi, \tag{26}$$

indem nur der Term in (25) mit $\xi_{k'k}\xi_k + \eta_{k'k}\eta_k$ einen Beitrag liefert.

Das zweite Glied im Ausdruck (2) für das Störungspotential gibt einen Term von genau demselben Typus. Da weiter $\sin^2\vartheta\,\dot{\psi}$ bis auf einen vom Trägheitsmoment abhängigen Faktor gleich l_x ist, d. h. gleich der x-Komponente des Impulsmoments des drehenden Moleküls, bekommen wir, wenn wir auch noch die Terme mit s_{ky} und s_{kz} berücksichtigen, für den Einfluß der Rotation auf die Matrixkomponenten der Störungsenergie:

$$\delta\,\Omega_{\tau'\tau} = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \sum_{i'}\sum_{i}\sum_{k} B_k^{f'i} \sum \overline{C}_{i'}^{\tau'} (s_{kx} l_x + s_{ky} l_y + s_{kz} l_z)\, C_i^{\tau}. \tag{27}$$

Bei der weiteren Behandlung dieses Ausdrucks wenden wir auf die Faktoren von l_x, l_y und l_z genau dasselbe Verfahren an, das wir im obigen bei der Berechnung von (8) benutzt haben, und finden, daß die Faktoren von l_x sich wie die Matrixkomponenten der x-Komponente des resultierenden Spinvektors verhalten. Der analoge Schluß gilt für die Faktoren von l_y und l_z. So nimmt (27) schließlich die Form an:

$$\delta\,\Omega_{\tau'\tau} = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 B\,(s_x l_x + s_y l_y + s_z l_z)_{\tau'\tau}. \tag{28}$$

Hiermit ist das in der vorangehenden Arbeit benutzte Resultat abgeleitet, daß die Aufspaltung, welche von der Wechselwirkung zwischen Spins nnd Molekülrotation bedingt wird, einer Kopplungsenergie entspricht, die der Projektion des Drehimpulsvektors des Moleküls auf den resultierenden Spinvektor proportional ist.

Utrecht, Dezember 1928.

Über die Intensität und die Temperaturabhängigkeit der Kombinationsstreuung.

Von **Gr. Landsberg** und **M. Leontowitsch** in Moskau.

(Eingegangen am 27. Dezember 1928.)

Die Intensität des intensivsten roten Trabanten in den vom Quarz gestreuten Lichte erreicht ungefähr 40% der Intensität der entsprechenden Grundlinie. Bei wachsender Temperatur bleibt die Intensität der roten Trabanten praktisch konstant, die Intensität der Grundlinie nimmt proportional der absoluten Temperatur zu, und die Intensität der violetten Trabanten wächst noch bedeutend schneller.

In diesem Aufsatz möchten wir über einige Resultate betreffend die Intensitätsfrage bei der Lichtzerstreuung im Quarz ausführlich berichten. Über diese Resultate wurde schon in einer früheren Publikation einiges mitgeteilt*. Es handelte sich um folgendes: In dem vom Quarz molekular zerstreuten Licht treten bekanntlich neben den Grundlinien rote und violette Trabanten auf. Es sollte nun die relative Intensität dieser Trabanten zu der der Grundlinien, sowie ihre Abhängigkeit von der Temperutur gemessen werden.

Es kann wohl als feststehend betrachtet werden, daß die Trabanten durch die Wechselwirkung zwischen der auffallenden Strahlung von der Frequenz ν und der Eigenschwingungen des das Licht zerstreuenden Systems von der Frequenz ν_k zustande kommen derart, daß die Frequenz ν' der Trabanten durch die Kombinationsbeziehung $\nu' = \nu \pm \nu_k$ gegeben ist.

Um uns kurz ausdrücken zu können, wollen wir im folgenden die Streuung mit veränderter Frequenz ν' als „Kombinationsstreuung" bezeichnen.

§ 1. Meßmethode. Die Intensitätsmessung geschah nach der Methode der photographischen Photometrie. Die orientierenden Messungen wurden ausgeführt, indem man auf derselben Platte, auf der das Spektrum des Streulichtes aufgenommen wurde, gleichzeitig Intensitätsmarken mittels eines Röhrenphotometers anbrachte.

Zur Beleuchtung des Röhrenphotometers diente eine diffus reflektierende Fläche, welche ihrerseits mit einer Quecksilberlampe beleuchtet wurde. Photographisch wirksam ist dabei hauptsächlich die Linie $\lambda = 3650$ Å.

---

* Gr. Landsberg und L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **50**, 769, 1928.

Die Expositionszeit betrug 30 Sekunden. Der auf Grund dieser Marken unternommene ziemlich rohe Vergleich ergab die in dem zitierten Aufsatz mitgeteilten Resultate von qualitativem Charakter. 1. Die Intensität des stärksten roten Trabanten beträgt 20 bis 50 % der Intensität der Grundlinie. 2. Die Intensität der violetten Trabanten wächst mit der Temperatur viel schneller als die Intensität der Grundlinien.

Da die Kenntnis der Intensitätsverhältnisse für die theoretische Deutung der Kombinationsstreuung wesentlich ist, so schien es uns wünschenswert zu sein, nicht bei diesen qualitativen Resultaten stehenzubleiben.

Um nach der photographischen Methode zuverlässige Resultate zu gewinnen, müssen folgende Vorbedingungen erfüllt sein: 1. Es muß jede Wellenlänge für sich besonders behandelt werden. Es muß mit anderen Worten für die Intensitätsmarken jedesmal das entsprechende monochromatische Licht des betreffenden Spektralbezirks verwendet werden. Denn es sind in der Formel, welche die Schwärzung (S) mit der Zeit (t) und Intensität (I) verknüpft,

$$S = C + A \log t + B \log I, \qquad (1)$$

wo die Konstanten A und B von λ nicht unabhängig sind* (das Verhältnis A/B ändert sich allerdings nur wenig mit λ). 2. Die Formel (1) ergibt beim Vergleich zweier Intensitäten zuverlässige Werte nur dann, wenn das Verhältnis der entsprechenden Expositionszeiten t_1 und t_2 einige Hundert nicht übersteigt. Für die beste Plattensorte (z. B. Ilford) kann mit diesem Verhältnis gegebenenfalls bis zu etwa 1000 bis 1500 gegangen werden**.

Die Voraussetzungen 1. und 2. sind im vollen Umfang bei der bekannten Methode von Dorgelo*** erfüllt. Seine Methode, welche außerdem in weiten Grenzen von den unregelmäßigen Schwankungen der Lichtquelle unabhängig ist, gestattet bei gutem Plattenmaterial, eine Meßgenauigkeit von 1 bis 2 % zu erzielen. Andererseits erfordert die Dorgelosche Methode die Verwendung eines Stufenabschwächers, dessen Herstellung und Eichung namentlich für das ultraviolette Gebiet nicht ganz einfach ist.

---

* C. Schell, Ann. d. Phys. **35**, 695, 1911.

** J. Stark, ebenda **35**, 461, 1911; E. F. M. van der Held und B. Baars, ZS. f. Phys. **45**, 364, 1927.

*** H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **13**, 206, 1923; **31**, 827, 1925.

Die geringe Intensität des Streulichts würde weitere Schwierigkeiten bei der Durchführung dieser Methode mit sich bringen. Um die Formel anwenden zu können, muß nämlich die Schwärzung im normalen Schwärzungsgebiet der Platte liegen, was schon überhaupt sehr lange Expositionszeiten erfordert. Ungünstig für die Anwendung der Methode von Dorgelo sind ferner die kleinen Dimensionen des gleichmäßig beleuchteten Spaltes und die nicht ganz fehlerfreie Abbildung des Spaltes. Letzteres ist wohl bei der immerhin beträchtlichen Lichtstärke des verwendeten Spektrographen (1 : 5) kaum zu vermeiden.

Da wir bei unseren Versuchen keinen Anspruch auf die Meßgenauigkeit von 1 bis 2 % machen, sondern uns mit einer viel kleineren Genauigkeit begnügen könnten (s. unten), so schien es zweckmäßiger zu sein, eine weniger vollkommene, daher aber einfachere Methode zu verwenden. Auf einer Platte wurden zwei Spektra des von einem Quarzkristall zerstreuten Lichtes aufgenommen, das eine bei Zimmertemperatur (20° C) des Kristalls, das andere bei 210° C. Die Expositionszeit betrug in beiden Fällen 105 Stunden.

Während der Expositionszeit brannte die Quecksilberlampe (Haereus) ohne Unterbrechung bei 70 Volt Klemmspannung und 2,5 A Stromstärke. Die Spannung wurde fortlaufend kontrolliert bzw. reguliert.

Kleine zufällige Schwankungen in der Intensität sind allerdings unvermeidlich. Es ist aber anzunehmen, daß sie sich bei langen Expositionszeiten in ihren summarischen Wirkungen ausgleichen, so daß man sie nicht noch besonders zu berücksichtigen braucht.

Es mußten nun auf derselben Platte Intensitätsmarken angebracht werden. Zu diesem Zwecke ersetzte man den Kristall durch eine geschwärzte Messingplatte; das an dieser Platte reflektierte Licht der Quarzlampe diente jetzt zur Spaltbeleuchtung. Der Reflektor war so aufgestellt, daß die gewünschte Schwärzung eine Expositionszeit von ungefähr 30 Minuten erforderte, also eine Zeit, die etwa 200 mal kleiner war als die Aufnahmezeit der Spektren.

Um nun die verschiedenen Intensitätsmarken zu erhalten, wurde die Kollimatorlinse des Spektrographen in acht Stufen abgeblendet. Dabei blieb die Lage des Reflektors sowie die Expositionszeit ungeändert.

Zu diesem Zwecke diente die Irisblende unseres Spektrographen, die mit einer Schnappvorrichtung versehen wurde, um das sichere Wiederfinden der ausgewählten Lagen auch im Dunkeln zu ermöglichen.

Die so erhaltenen Intensitätsmarken mußten nun geeicht werden, und zwar für jede Wellenlänge einzeln. Das kommt darauf hinaus, daß

man die „Durchlässigkeit" der Irisblende in den acht Stellungen bestimmen muß.

Bemerkt sei noch folgendes: Wegen der großen Unterschiede der Intensität der einzelnen zerstreuten Linien erwies es sich als zweckmäßig, zwei Gruppen von Intensitätsmarken von je acht Stück anzubringen. Bei der Aufnahme der zweiten Gruppe wurde die Beleuchtung des Spaltes durch eine entsprechende Abblendung des auf den Reflektor auffallenden Lichtbündels abgeschwächt.

Die Intensitätsmarken wurden nach verschiedenen Methoden geeicht. Die erste war analog der von J. Stark* benutzten. Die zweite bestand im folgenden:

Es ist bekannt, daß die Durchlässigkeit eines in den Strahlengang eingeschalteten Netzes von der Wellenlänge unabhängig ist**. Schaltet man also in den Strahlengang nacheinander verschiedene Netze ein und bestimmt ihre relative Durchlässigkeit für sichtbares Licht, was leicht mit einem gewöhnlichen Photometer geschehen kann, so kennt man auch die Durchlässigkeit für das Ultraviolette. Auf diese Weise kann man auf einer photographischen Platte Intensitätsmarken anbringen, welche nunmehr bekannten Intensitäten entsprechen.

Mit diesen vergleicht man nun die oben besprochenen Marken, welche bei verschiedenen Blenden erhalten worden waren. Man könnte selbstverständlich auch von vornherein „Netzmarken" anbringen und sich den beschriebenen Umweg sparen. Diese direkte Methode bleibt aber nur auf ein verhältnismäßig kleines Intensitätsintervall (ungefähr 1 : 10) beschränkt. Die oben beschriebene Eichung der Irisblende braucht selbstverständlich nur einmal gemacht zu werden. Sie wurde auf einer besonderen Platte ausgeführt.

Die beiden untersuchten Spektra und die Intensitätsmarken beanspruchen einen großen Teil der photographischen Platte. Darum ist es besonders wichtig, über möglichst gute Platten zu verfügen. Wir benutzten Ilford, Monarch, 9×12 cm. Dabei wurden die Ränder der Platte (ungefähr 3 cm) wie üblich nicht mit benutzt. Entwicklung mit Hydrochinon 8 Minuten bei 19° C.

§ 2. Mit der oben beschriebenen photometrischen Methode erhält man, wie bereits erwähnt, zuverlässige Resultate nur dann, wenn man im Gebiet der normalen Schwärzung arbeitet.

---

* J. Stark, l. c.

** Gr. Landsberg, ZS. f. Phys. **46**, 106, 1927.

Nun sind die Spektren der Kombinationsstreuung recht schwach. Normale Schwärzung hat man sicher für den stärksten roten Trabanten, welcher $\lambda = 21{,}5\,\mu$ entspricht, allerdings auch hier nur für die drei Grundlinien $\lambda = 4047$ Å, $\lambda = 3650$ Å, $\lambda = 3130$ Å. Für den der Grundlinie $\lambda = 2653$ Å entsprechenden Trabanten sind dagegen die Messungen weniger zuverlässig.

In der Tabelle 1 sind die Verhältnisse der Intensitäten der roten Trabanten und der entsprechenden Grundlinien (J_r/J_g) zusammengestellt.

Tabelle 1.

Å	$\frac{J_r}{J_g}$	Meßgenauigkeit	
4047	0,43	ungefähr 5 %	
3650	0,42	„ 5 %	
3130	0,48	„ 5 %	Mittel aus zwei Nachbarlinien
3126			
2654	0,49	„ 10 %	

Die erhaltenen Werte lassen vorläufig keinen sicheren Schluß auf die Abhängigkeit der Trabantenintensität von der Wellenlänge der Grundlinie zu. Es scheint allerdings, als ob die relative Intensität der Trabanten zur Grundlinie mit wachsender Wellenlänge etwas abnimmt und im sichtbaren Gebiete ungefähr 35 % beträgt.

Die von uns für die relativen Intensitäten der Trabanten beim Quarz gefundenen Werte sind wesentlich größer als die entsprechenden Werte, welche von anderen Beobachtern bei Flüssigkeiten schätzungsweise angegeben worden sind, und die gewöhnlich 1 bis 2 % nicht übersteigen. Dazu ist folgendes zu bemerken:

Die Intensität der Kombinationsstreuung ist wahrscheinlich durch die im Kubikzentimeter angetroffene Zahl von Molekülen bedingt. Bei ein und demselben Stoffe muß sie dementsprechend proportional der Dichte wachsen. Ramdas* kommt zu dem Schluß, daß dies für dampfförmigen und flüssigen Äther in der Tat der Fall ist.

Es ist demnach zu erwarten, daß die Intensität der Kombinationsstreuung in Flüssigkeiten und festen Körpern von der gleichen Größenordnung ist.

* L. A. Ramdas, Ind. Journ. of Phys. **3**, 131, 1928.

Andererseits ist die Intensität der gestreuten Grundlinien durch die Größe der statistischen Dichteschwankungen bedingt und ist deshalb, was übrigens der Versuch bestätigt, wesentlich größer (Größenordnung 100) bei Flüssigkeiten als bei festen Körpern.

Es war also von vornherein zu vermuten, daß die relative Intensität der Trabanten im Quarz bedeutend größer sein müsse als in Flüssigkeiten. Der Versuch bestätigt diese Vermutung.

§ 3. Die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur. Die Intensität der Grundlinien des Streulichtes ist, sofern man von der klassischen Theorie der Streuung ausgeht, bei festen Körpern der absoluten Temperatur proportional.

Die Intensität der Kombinationstrabanten ist dagegen wahrscheinlich durch die Zahl der Elementarprozesse bestimmt, die den Energieumtausch zwischen Licht und Materie bedingen, und hängt wohl in einer anderen Weise von der Temperatur ab (Quantenstatistik und klassische Statistik). Für die vorläufige Deutung der Versuchsergebnisse bleiben wir bei der Lichtquantensprache, wie wir es schon in der früheren Arbeit getan haben, ohne zunächst auf eine tiefere Deutung der ganzen Erscheinung einzugehen.

Von diesem Standpunkt aus wird man das Zustandekommen der roten Trabanten sowohl beim Zusammentreten des Lichtquants mit einem angeregten wie mit einem unangeregten System erwarten. Die violetten Trabanten kommen dagegen nur beim Zusammenstoß mit einem angeregten System zustande. Nun wächst die Zahl der letzteren sehr schnell mit der Temperatur; die Anzahl der unangeregten nimmt dagegen mit wachsender Temperatur nur langsam ab.

Steigert man die Temperatur, so wird man also eine starke Zunahme der Intensität der violetten Trabanten erwarten. Die Intensität der roten muß dagegen praktisch fast ungeändert bleiben.

Die folgende ziemlich primitive Überlegung wird vielleicht genügen, um eine rohe Schätzung des Intensitätsverhältnisses der roten und violetten Trabanten zu ermöglichen.

Die Schwingungen der Atomkomplexe, die die Entstehung der Kombinationsstreuung bedingen, können in erster Näherung als harmonische Schwingungen von der Frequenz ν_k betrachtet werden.

Bezeichnet man mit N_i die Anzahl der Freiheitsgrade, die gegenüber dem unangeregten Bestand die Energie $ih\nu_i$ aufweisen, so ist also

$$N_i = N_0 e^{-\frac{ih\nu_k}{kT}}.$$

Nimmt man ferner an, daß beim Zusammentreffen mit einem Lichtquant die Übergänge $ih\nu_k \longrightarrow (i-1)h\nu_k$ und $ih\nu_k \longrightarrow (i+1)h\nu_k$ gleich wahrscheinlich sind, so erhalten wir

$$J_v = \text{const} \cdot N_0 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}} = \text{const} \cdot N \cdot \frac{1}{2} e^{-\frac{h\nu_k}{kT}},$$

$$J_r = \text{const} \cdot N_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}} \right) = \text{const} \cdot N \cdot \left(1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{h\nu_k}{kT}} \right),$$

wobei J_v und J_r die Intensitäten des violetten bzw. roten Trabanten und $N = \sum N_i$ die gesamte Zahl der Freiheitsgrade bedeuten. Es ist also

$$\frac{J_v}{J_r} = \frac{1}{2 e^{\frac{h\nu_k}{kT}} - 1}.$$

Wendet man diese Formel auf unsere Versuche an ($\lambda = 21{,}5\,\mu$ und $t^0 = 20$ bis 210^0), so erhält man für

$$T = 290^0, \quad J_v = 0{,}05\, J_r.$$
$$T = 490^0, \quad J_v = 0{,}15\, J_r.$$

Die Intensität des roten Trabanten bleibt praktisch konstant, J_v dagegen wird verdreifacht.

Es soll nochmals betont werden, daß die obige Rechnung nur einen orientierenden Charakter hat.

Photometriert man die roten Trabanten für die beiden extremen Temperaturen, so findet man tatsächlich, daß die Intensität praktisch in beiden Fällen die gleiche ist. Da es sich hier um Konstatierung der Gleichheit zweier Schwärzungen handelt, so ist die Genauigkeit der Messung größer als beim Vergleich ungleicher Schwärzungen, sie beträgt ungefähr 5 %. Was nun die Intensitätsänderung der Grundlinien betrifft, so sind die Messungsergebnisse in der Tabelle 2 zusammengesetzt.

Diese Tabelle zeigt die Änderung des Intensitätsverhältnisses der roten Trabanten zu den Grundlinien mit der Temperatur. Da die Intensität der roten Trabanten bei der Steigerung der Temperatur unverändert bleibt, so ergibt unsere Tabelle ohne weiteres die Intensitätsänderung der Grundlinien. Auch ersieht man aus ihr, daß die Grundlinienintensität nahezu der absoluten Temperatur proportional ist.

Tabelle 2.

λ in Å	$\left(\frac{J_{rot}}{J_{grund}}\right)_{kalt} = A$ $T_1 = 293^0$	$\left(\frac{J_{rot}}{J_{grund}}\right)_{heiß} = B$ $T_2 = 483^0$	$\frac{A}{B}$
4047	0,43	0,23	1,87 } Mittelwert
3650	0,42	0,30	1,40 } $\frac{A}{B} = 1{,}61$
3130	0,48	0,31	1,56 *
3126			
2654	0,49	0,38	1,29 **

$$\frac{T_2}{T_1} = 1{,}64$$

Die relativen Intensitäten der violetten Trabanten konnten nicht mit einiger Sicherheit gemessen werden. Sowohl bei kaltem wie bei heißem Quarz liegen die Schwärzungen weit außerhalb des normalen Gebietes. Die Aufnahmen lassen aber mit Sicherheit erkennen, daß J_v viel schneller mit T wächst als die Intensität der Grundlinien.

In Tabelle 3 sind die Verhältnisse der Schwärzungsdichten für $T = 290^0$ und $T = 483^0$ angegeben, und zwar für die violetten, für die roten Trabanten und für die Grundlinien.

Tabelle 3. Die Verhältnisse der Schwärzungsdichten bei verschiedener Temperatur.

$$K = \frac{S_{293} - S_{Untergrund}}{S_{483} - S_{Untergrund}}.$$

Å	Violette Trabanten	Rote Trabanten	Grundlinien
2654	0 : 0	15 : 16	35 : 49
3126	0 : 3	25 : 26	41 : 78
3131	0 : 9	24 : 31	60 : 86
3650	4 : 7	32 : 34	86 : 108
4047	0 : 0	10 : 9	18 : 92
3126	2 : 4	34 : 38	74 : 98
3131	3 : 10	40 : 46	91 : 111
3650	5 : 14	59 : 56	137 : 158
4047	1 : 4	23 : 20	97 : 109

* Wir legen der Messung für $\lambda = 3130$ bis 3126 ein bedeutend größeres Gewicht bei als für die anderen Linien. Erstens handelt es sich hier um zwei Linien, und das angegebene Resultat ist ein Mittelwert aus zwei fast gleichen Messungsergebnissen. Auch die Intensität dieser beiden Linien ist für die Messung sehr günstig.

** Die Linie $\lambda = 2654$ ist ziemlich schwach und die Messung an ihr mit einem größeren Fehler behaftet. Bei der Bildung des Mittelwertes ist dieser Wert nicht mit berücksichtigt.

Die angegebenen Werte für die Schwärzungsdichten stellen die Differenz der Dichten der Linien und des Untergrundes dar. Die Zahlen des oberen Teiles der Tabelle beziehen sich auf den Fall, daß beide Spektren (heiß und kalt) auf ein und derselben Platte aufgenommen worden sind. In den übrigen Fällen wurden heiß und kalt auf zwei verschiedene Platten aufgenommen.

Die oben festgestellte Proportionalität der Grundlinienintensität mit der absoluten Temperatur steht, wie gesagt, im Einklang mit der Forderung der klassischen Theorie.

Es ist nicht uninteressant, dies Resultat mit den Ergebnissen zu vergleichen, welche einer von uns seinerzeit für die Temperaturabhängigkeit der Intensität des Streulichtes beim Quarzkristall erhalten hat. Es ist dort festgestellt worden, daß ungefähr drei Viertel der Gesamtintensität linear mit der absoluten Temperatur wächst. Der Rest ist von der Temperatur unabhängig. Es wurde vermutet, daß dieser Rest auf Kosten der Verunreinigungen zu setzen ist, und daß nur der temperaturabhängige Teil als molekulare Streuung betrachtet werden muß. Es hat sich allerdings nachträglich feststellen lassen, daß man dieselben quantitativen Verhältnisse auch bei einem anderen Quarzkristallstück findet; das macht die obige Erklärung wenig wahrscheinlich. Man sieht nämlich nicht recht ein, weshalb der Temperaturabhängigkeitsteil, sofern er durch zufällige Inhomogenitäten bedingt sein soll, in beiden Fällen den gleichen Wert hat.

Berücksichtigt man nun die oben mitgeteilten Werte für die relativen Intensitäten der Grundlinien und der Trabanten und deren Temperaturabhängigkeit, so lassen sich die Resultate der oben zitierten Arbeit anders deuten. Es ist dort mit unzerlegtem Lichte gearbeitet worden, d. h. es wurden sowohl die Grundlinien wie die Trabanten gemeinsam gemessen. Nun ist, wie oben gesagt worden ist, der Intensitätsbeitrag, den die roten Trabanten zur gesamten Intensität liefern, ziemlich beträchtlich. Die Intensität des hellsten Trabanten beträgt nämlich 40 % derjenigen der Grundlinie. Die gesamte Intensität der übrigen roten Trabanten ist wesentlich geringer und kann den obigen Betrag höchstens um wenige Prozent erhöhen. Nach den angeführten Messungen wird man annehmen können, daß die Trabanten mit steigender Wellenlänge etwas schwächer werden, so daß für das sichtbare Licht, mit welchem die oben erwähnten Versuche ausgeführt worden sind, die Summe der Intensitäten der Trabanten etwa 40 % der Intensität der Grundlinien oder 28 % der gesamten Intensität des Streulichtes beträgt. Dieser Bruchteil muß aber

nach den hier mitgeteilten Resultaten tatsächlich praktisch temperaturunabhängig sein. Die violetten Trabanten sind zu schwach, um bei den erzielten Meßgenauigkeiten überhaupt in Betracht zu kommen.

Die Gesamtheit der erhaltenen Resultate scheint dafür zu sprechen, daß die statistischen Dichte- bzw. Konzentrationsschwankungen, welche allein für das Zustandekommen der klassischen Streuung maßgebend sind, in keinem direkten Zusammenhang mit der Kombinationsstreuung stehen. Dafür sprechen auch die Versuche von Bogros und Y. Rocard* ebenso wie diejenigen von Martin**, welche die Streuung in einem Gemisch von Phenol und Wasser untersucht haben. Die genannten Verfasser konnten keine merkliche Zunahme der Intensität der Kombinationsstreuung in der Nähe der kritischen Temperatur feststellen. Im gewissen Gegensatz dazu steht eine Mitteilung von Raman***, welcher eine parallelgehende Zunahme der Intensität der Kombinationsstreuung und der gewöhnlichen Streuung beim Ausfluß von CO_2 zu beobachten glaubte. Diese Beobachtung bedarf aber wohl noch einer Nachprüfung****.

Herrn Prof. Dr. L. Mandelstam, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, sprechen wir für sein ständiges und reges Interesse unseren herzlichsten Dank aus.

Moskau, Institut f. theor. Physik a. d. I. Univ., den 18. Dez. 1928.

* A. Bogros und Y. Rocard, C. R. **186**, 1712, 1928.
** W. N. Martin, Nature, 6. Oktober 1928.
*** C. V. Raman, Ind. Journ. of Phys. **2**, 1, 1928.
**** J. P. Pringsheim, Naturw. **16**, 605, 1928.

Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Nickel.

Von **G. J. Sizoo** in Eindhoven (Holland).

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

Es wurden die Rekristallisationsbedingungen für Nickel untersucht. Nur wenn der Mangangehalt 0,2% nicht übersteigt, wurden nach dem mechanisch-thermischen Verfahren Rekristallisationserscheinungen erhalten. Zwillingsbildungen treten dabei sehr häufig auf. Die magnetischen Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von der Kristallgröße untersucht. Die Resultate, welche bei Eisen erhalten waren, wurden auch für Nickel bestätigt.

§ 1. Rekristallisationsversuche an Nickel. In einer früheren Mitteilung* wurde über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei elektrolytischem Eisen berichtet. Inzwischen haben wir dieselbe Untersuchung auch mit Nickel ausführen und damit die erwähnten Resultate aufs neue völlig bestätigen können.

Um dieselbe Methode, welche bei Eisen zu einwandfreien Resultaten geführt hatte, auch bei Nickel anwenden zu können, war es an erster Stelle notwendig, die Rekristallisationsbedingungen für Nickel aufzusuchen. Soweit uns bekannt ist, wurde die Rekristallisation von Nickel bisher noch nicht beschrieben, weshalb wir etwas ausführlicher über unsere Erfahrungen berichten möchten.

Die ersten Versuche wurden mit technischem, manganhaltigem Nickel ausgeführt. Es gelang uns aber nicht, obgleich weit auseinanderlaufende Temperatur- und Deformationsbedingungen angewendet wurden, auch nur eine Spur von Rekristallisation zu erhalten. Weil man vermutete, daß das Mangan störend wirkte, wurden die Versuche mit technischem Nickel nicht weiter fortgesetzt, sondern es wurde mit reinem Mondnickel weitergearbeitet. Eine Anzahl Kugeln aus Mondnickel wurden zu dünnen Blättchen heruntergewalzt, und es gelang nun bald, mit diesen Blättchen in der üblichen Weise die Rekristallisation zu verwirklichen. Weil aber

* G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **51**, 557, 1928. In dieser Mitteilung wurde für den Eisengehalt des verwendeten elektrolytischen Eisens auf S. 558 100,000% angegeben. Dieser Druckfehler wurde bei der Korrektur übersehen. Die Analyse ergab 100,0%, mit einer Genauigkeit von 0,2%.

diese Materialform für magnetische Messungen nicht geeignet war, wurde versucht, das Nickel im Hochfrequenzvakuumofen zu schmelzen, um es danach in die gewünschte Form von Streifen oder Drähten bringen zu können. Dabei stellte sich heraus, daß die Schmelzen, welche im Vakuumofen hergestellt wurden, fast immer mehrere große Kristalle von einigen Kubikzentimetern Inhalt enthielten. An den Grenzen der einzelnen Kristalle zeigten sich aber meistens ganz dünne Spalten, welche zuweilen mit bloßem Auge, zuweilen nur mikroskopisch zu erkennen waren. Beim Herunterwalzen gaben solche Spalten immer Anlaß zu Rissen, welche die weitere Bearbeitung unmöglich machten. Wenn aber ein einzelner Kristall ausgesägt wurde, so konnte dieser ohne Schwierigkeit gewalzt werden. Auch mit einigen auf diese Weise erhaltenen Streifen wurden mit gutem Erfolg Rekristallisationsversuche angestellt.

Schließlich sind wir aber doch dazu übergegangen, etwas Mangan an der Schmelze zuzufügen, um besser bearbeitbares Material zu bekommen und um zu gleicher Zeit den Einfluß dieses Zusatzes auf die Rekristallisation nachzuprüfen. Es zeigte sich, daß ein Zusatz von 0,5 bis 1 % Mn ganz gut bearbeitbares Material lieferte, mit welchem wir aber gar keine Rekristallisation erhalten konnten. Durch Verringerung des Mn-Gehalts bis auf 0,05 bis 0,1 % gelang es aber schließlich, ein Material herzustellen, das ziemlich gut zu bearbeiten war und das auch unter den angemessenen Bedingungen die Rekristallisationserscheinungen zeigte. Nach der Analyse war der Nickelgehalt 99,6 %. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes zwischen 0 und 100° C betrug 0,006 28. Der höchste Wert, der von Holborn* für vollkommen reines Nickel angegeben wird, beträgt 0,006 80.

Als die günstigste Methode, um die Rekristallisation zu erhalten, erwies sich die folgende. Die Proben wurden während zwölf Stunden im Vakuum auf 1100° C erhitzt, danach durch Dehnung oder Walzung deformiert und schließlich wieder unter denselben Umständen geglüht. Durch Ätzen mit Pikrinsäure wurden die Kristalle sichtbar gemacht. Als unterste Grenze der Deformation, welche noch zu Rekristallisation Anlaß gab, erwies sich ebenso wie bei Eisen 2 bis 3 %. Bei diesem Deformationsgrad war der mittlere Durchmesser der Kristalle ungefähr 2 bis 3 mm. Es ist uns bisher nicht gelungen, durch Rekristallisation Nickelkristalle von einigen Zentimetern Länge herzustellen, wie das z. B. bei Eisen und Aluminium ziemlich leicht gelingt.

* L. Holborn, Ann. d. Phys. **59**, 145, 1919.

In Fig. 1 bis 6 sind die photographischen Aufnahmen von einer Serie Nickelstreifen mit verschiedenen Kristallgrößen dargestellt. Die lineare Vergrößerung war elffach, es wurde also von jedem Streifen eine Oberfläche von ungefähr 1 cm^2 photographiert. Wie aus den Figuren ersichtlich ist, sind sowohl im Ausgangsmaterial wie in den rekristallisierten Proben viele geradlinige Korngrenzen vorhanden, welche einen dunklen und einen hellen Kristall voneinander scheiden. Bekanntlich hat man es in solchen Fällen mit Zwillingen zu tun, welche z. B. auch bei der Rekristallisation von Kupfer, Gold und Silber sehr häufig auftreten*. Die Zwillingsbildungen sind am deutlichsten an den Proben mit den größten Kristallen (vgl. Fig. 1 und 2) zu erkennen. Bei hohem Deformationsgrad ist oft eine Streifung vorhanden, welche von einer Gleitung bei der Dehnung herrührt. Diese Gleitung trat bei etwa 9 bis 10% Dehnung auf. Sie war mit bloßem Auge zu verfolgen und gab zur Bildung einer unregelmäßigen Oberfläche Anlaß. Auch nach der Rekristallisation ist die Streifung, welche dann oft über mehrere Kristalle quer hinüberläuft, noch zum Teil vorhanden (vgl. Fig. 4 und 5, Dehnung 10 und 20%).

An dieser Stelle möchte ich erwähnen, daß ich mehreren Besprechungen mit den Herren Dr. A. E. v. Arkel und Dr. W. G. Burgers über Rekristallisationserscheinungen sehr viel verdanke.

§ 2. Die magnetischen Messungen. Wie in § 1 erwähnt wurde, wurden bei den Vorversuchen schon einige Serien Nickelblättchen und -streifen von verschiedenen Kristallgrößen erhalten. An diesen Proben konnte aber wegen der ungeeigneten Form keine vollständige Hystereseschleife gemessen werden. Weil aber die Bestimmung der Koerzitivkraft von der Form der Probe weitgehend unabhängig ist, wurde diese Größe mit dem Magnetometer gemesen. Ohne Ausnahme stellte sich wie beim Eisen heraus, daß mit zunehmender Kristallgröße die Koerzitivkraft abnahm. Sie variierte zwischen etwa 0,6 und 1,2 Gauß. Dies Resultat wurde auch durch die endgültigen Messungen mit dem 0,1% Mn-haltigen Nickel bestätigt. Von der in Fig. 1 bis 6 dargestellten Serie Streifen sind in Tabelle 1 die Werte der Koerzitivkräfte, sowie diejenigen der mittleren Durchmesser zusammengefaßt. Um auch

* Vgl. z. B. G. Tammann und H. H. Meyer, ZS. f. Metallk. 18, 176, 1928; C. H. Mathewson, Amer. Inst. of Mining and Metall. Eng. New York Meeting, February 1928; Proc. Inst. Metals Division 1928, S. 7. Es scheint merkwürdig, daß es gerade bei den Metallen, wo diese Zwillingsbildung auftritt, nicht gelingt, durch Rekristallisation sehr große Kristalle herzustellen.

Fig. 1. Dehnung = 3 %. Vergrößerung 11 mal.

Fig. 2. Dehnung = 5 %. Vergrößerung 11 mal.

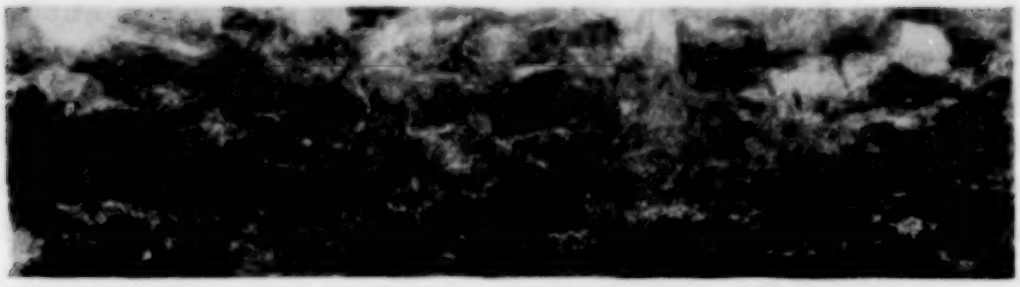


Fig. 3. Dehnung = 8 %. Vergrößerung 11 mal.

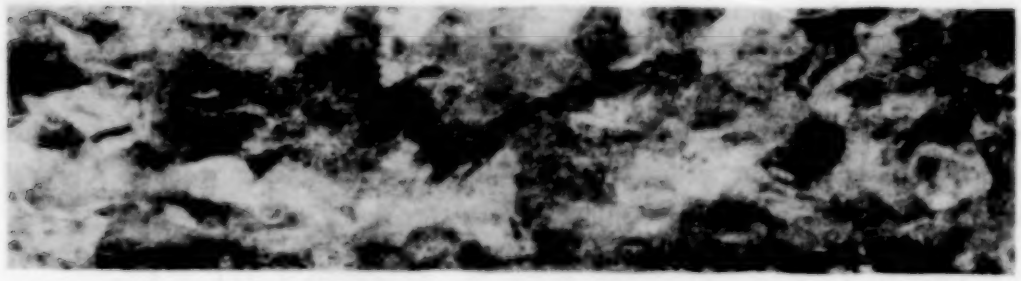


Fig. 4. Dehnung = 10 %. Vergrößerung 11 mal.

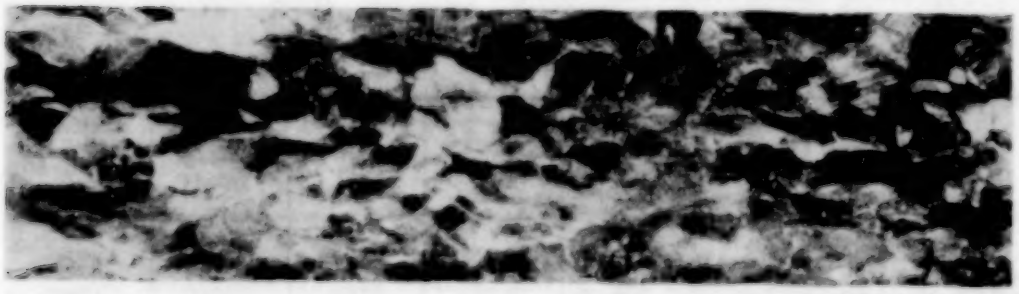


Fig. 5. Dehnung = 20 %. Vergrößerung 11 mal.

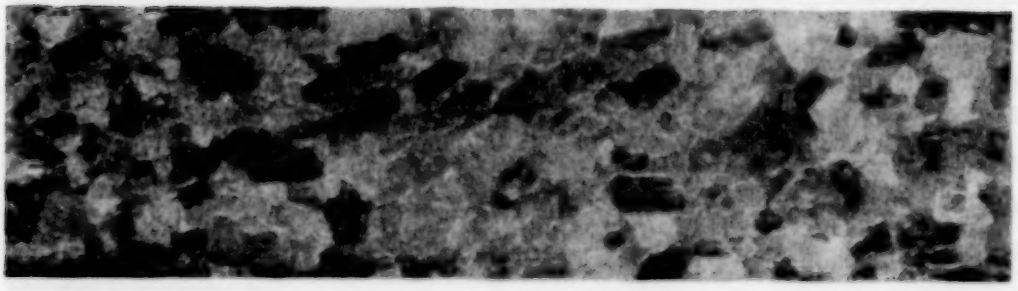


Fig. 6. Ausgangsmaterial. Vergrößerung 11 mal.

die weiteren Resultate der vorigen Mitteilung zu verifizieren, wurden dann zwei Meßreihen mit Drähten ausgeführt. Das Dimensionsverhältnis dieser Drähte war wieder so groß gewählt, daß ohne erheblichen Fehler der entmagnetisierende Faktor des entsprechenden Ellipsoids angewandt werden durfte. Die Messungen geschahen wieder mit dem Magnetometer.

Tabelle 1.

Dehnung . . . . . %	3	5	8	10	20	0
Mittlerer Durchmesser der Kristalle . mm	2	1,3	0,8	0,6	0,4	0,3
Koerzitivkraft . . . . . Gauß	0,45	0,55	0,58	0,70	1,07	1,26

Die Resultate dieser zwei Meßreihen sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben. Beide Serien enthalten einen Draht, der unvollständig rekristallisiert ist und dementsprechend eine große Koerzitivkraft hat. Aus den Tabellen können genau dieselben Schlüsse gezogen werden wie bei Eisen, n. 1., daß bei zunehmender Kristallgröße:

a) die Koerzitivkraft abnimmt,

b) die Maximalpermeabilität zunimmt,

c) die Hysteresearbeit abnimmt,

d) die Remanenz konstant bleibt.

Tabelle 2.

Länge cm	Durchmesser mm	Dehnung %	Mittlere Länge der Kristalle mm	Koerzitivkraft Gauß	Remanenz Gauß	Maximalpermeabilität	Hysteresearbeit für $B_{max} = 6000$ Erg/cm³
11,2	1,25	1	—*	0,701	2380	1420	1240
11,5	1,24	5	1,5	0,72	2380	1550	1360
7,2	1,17	10	0,3	0,98	2380	1300	1200

Tabelle 3.

Länge cm	Durchmesser mm	Dehnung %	Mittlere Länge der Kristalle mm	Koerzitivkraft Gauß	Remanenz Gauß	Maximalpermeabilität	Hysteresearbeit für $B_{max} = 6000$ Erg/cm³
12,6	1,23	2	—*	0,750	2260	1360	1500
12,9	1,22	4	2	0,468	2120	1890	1020
11,5	1,20	10	0,4	0,704	2160	1430	1400
12,0	1,15	13	0,1	1,08	2080	910	1680

* Teilweise rekristallisiert.

In der vorigen Mitteilung haben wir davon absehen müssen, die Hysteresekurven der verschiedenen Proben zu reproduzieren, weil die geringen Unterschiede, welche meist im Gebiet der kleinen Feldstärken liegen, in einer kleinen Zeichnung doch nicht zum Ausdruck zu bringen sind. Wegen der geringeren Steilheit der Kurven liegen die Verhältnisse bei Nickel etwas günstiger. In Fig. 7 sind von zwei Stäben aus der zweiten Meßreihe (Tabelle 3), welche bzw. 4 und 13 % gedehnt sind, die jungfräuliche Kurve und der absteigende Ast der Hysteresiskurve eingetragen. Die aufsteigenden Äste sind nicht gezeichnet, um die Figur nicht zu komplizieren. Sie sind von den jungfräulichen Kurven nur sehr wenig verschieden.

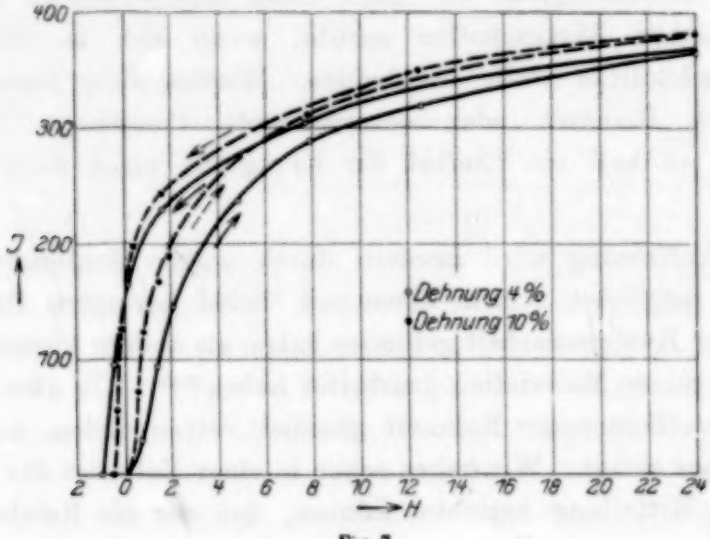


Fig. 7.

Der Maximalwert des Feldes betrug bei dieser Messung 150 Gauß. Die Figur gibt also nur den unteren Teil der Hystereseschleifen. Bei höheren Feldstärken fallen die Magnetisierungskurven der verschiedenen Proben wieder zusammen.

§ 3. Vergleich mit Messungen anderer Autoren. Soweit uns bekannt ist, liegt über den Einfluß der Korngröße auf die magnetischen Eigenschaften bei Nickel nur die Arbeit von Sucksmith und Potter* vor. Insofern als diese Forscher auch eine Abnahme der Koerzitivkraft und der Hysteresearbeit bei zunehmender Kristallgröße finden, stimmen ihre Resultate mit den unsrigen überein. Die Unterschiede sind bei ihnen

* W. Sucksmith und H. H. Potter, Nature **118**, 730, 1926.

aber viel größer, die Werte der Koerzitivkraft laufen von 13 bis 0,5 Gauß. Vielleicht hängt dieses mit geringerer Reinheit des von ihnen gebrauchten Nickels zusammen, obwohl es auch nicht ausgeschlossen erscheint, daß die verschiedenen Stäbchen nicht alle genau dieselbe Wärmebehandlung erhalten haben. Über die Remanenz wird von Sucksmith und Potter nichts gesagt, wahrscheinlich wegen der bekannten Schwierigkeiten, welche bei der Bestimmung der wahren Remanenz an solchen kurzen Stäbchen auftreten.

Von v. Auwers, der schon früher einen Zusammenhang zwischen Korngrößen und magnetischen Eigenschaften völlig ablehnte*, wurde kürzlich berichtet**, daß er auf Grund neuer Messungen zu der Auffassung kommt, daß die Korngröße nur dann einen entscheidenden Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften ausübt, wenn sich an den Grenzen magnetisch schädliche Stoffe ausscheiden. Werden diese Ausscheidungen jedoch durch Reinheit oder entsprechende thermische Behandlung unterbunden, so soll ein Einfluß der Korngröße nicht mehr nachweisbar sein.

Diese Auffassung wird insofern durch unsere Messungen gestützt, als wir bei möglichst reinem Eisen und Nickel geringere Unterschiede der Werte der Hysteresearbeit gefunden haben als andere Forscher, welche mit weniger reinen Materialien gearbeitet haben***. Ob aber die Unterschiede bei vollkommener Reinheit gänzlich verschwinden, scheint doch noch nicht ganz sicher. Wir haben schon in einer Notiz bei der Korrektur der früheren Mitteilung berichten können, daß wir die Reinheit des gebrauchten Eisens durch Umschmelzen im Vakuum erheblich verbessern konnten. Dies hatte aber auf die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Korngröße auch quantitativ keinen Einfluß. Inzwischen haben wir die Versuche nochmals mit speziellem, raffiniertem, elektrolytischem Eisen wiederholt, das wir von der Firma Heraeus freundlichst erhielten. Nach Schmelzen im Vakuum war der Widerstandstemperaturkoeffizient 0,006 28. Auch damit wurden genau dieselben Resultate erhalten.

---

* O. v. Auwers, ZS. f. techn. Phys. **6**, 578, 1925.

** Vortragshandbuch 90. Versammlung D. Naturf. und Ärzte. Hamburg, September 1928, S. 16. Die vollständige Mitteilung erschien nach Einsendung dieser Arbeit und konnte also nicht mehr berücksichtigt werden. O. v. Auwers, ZS. f. techn. Phys. **9**, 475, 1928.

*** K. Honda und S. Kaya, Sc. Rep. Tohoku Univ. **15**, 721, 1926; W. Sucksmith und H. H. Potter, l. c.

Wenn man bedenkt, daß an den Korngrenzen notwendig Unsymmetrien der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte vorkommen müssen, welche zu gewissen Störungen Anlaß geben werden, so wird man eine völlige Unabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Korngröße auch bei vollkommen reinen Materialien nicht erwarten.

Zum Schluß möchten wir den Herren H. ten Hoor und R. Iwema auch hier für ihre Hilfe bei dieser Untersuchung danken.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, den 9. November 1928.

Bemerkung zur Arbeit von John B. Taylor: „Das magnetische Moment des Lithiumatoms“*.

Von **D. A. Jackson** in Oxford.

(Eingegangen am 26. Januar 1929.)

In seiner Arbeit bemerkt Herr Taylor, daß seine Resultate beweisen, daß ein vorhandenes magnetisches Kernmoment des Lithiumatoms kleiner als ein Drittel eines Bohrschen Magnetons sein müsse. Diese Aussage ist nicht ganz verständlich, da doch anzunehmen ist, daß das magnetische Moment eines Lithiumkerns gegen das Moment eines Elektrons verschwindend klein ist, nämlich wenn jedes ein Bohrsches Magneton $\frac{Zeh}{2\pi Mc}$ bzw. $\frac{eh}{2\pi mc}$ enthält, in dem Verhältnis von $\frac{Ze}{M}$ zu $\frac{e}{m}$, d. h. ungefähr 1 : 4000.

Die Aufspaltung in die beiden Linien, für welche das Kernmoment parallel bzw. antiparallel zu dem Elektronenmoment gerichtet ist (bei gegebener Orientierung des Elektronenmoments in dem Magnetfeld — parallel oder antiparallel), würde folglich um etwa 4000 mal kleiner sein als die Aufspaltung in die beiden Linien, für welche das Elektronenmoment parallel bzw. antiparallel zu dem Magnetfeld gerichtet ist (bei gegebener Orientierung des Elektronenmoments parallel oder antiparallel zu dem Kernmoment). Infolgedessen beobachtet Herr Taylor natürlich nur zwei Linien; denn das Auflösungsvermögen seines Apparats ist um mehrere tausendmal zu klein, um die sehr geringe Aufspaltung, die von dem Kernmoment herstammt, nachzuweisen.

Eine Arbeit vom Verfasser** zeigt auf Grund spektroskopischer Betrachtungen, daß das Verhältnis des magnetischen Moments des Cäsiumkerns zu dem Moment des Elektrons ungefähr 1 : 2000 beträgt, d. h. von derselben Größenordnung ist wie das Verhältnis $\frac{Ze}{M} : \frac{e}{m}$.

---

* John B. Taylor, ZS. f. Phys. **52**, 846, 1929.

** Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 433, 1928.

Absorptionsmessungen in der Cäsiumhauptserie, Druckverbreiterung durch Eigendampfdruck*.

Von **F. Waibel** in Rostock.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1929.)

Verbreiterung durch Eigendampfdruck bei Drucken von 10 bis 32 mm und Intensitäten werden in der Hauptserie des Cäsiums vom 5. bis 14. Serienglied durch Absorptionsbeobachtungen auf photographisch-photometrischem Wege untersucht. Es wird eine starke Unsymmetrie des Absorptionsverlaufs bei den niedrigen Seriengliedern festgestellt und zahlenmäßig festgelegt. Die Unsymmetrie verschwindet allmählich bei hoher Ordnungszahl, etwa von der 10. Linie ab. Die Verbreiterung wird ungefähr proportional mit der Quadratwurzel der Dampfdichte gefunden. Die Halbwertsbreite nimmt mit wachsender Ordnungszahl in der Serie etwas ab, um bei höherer Ordnungszahl konstant zu werden. Die Halbwertsbreite der starken Komponenten ist wesentlich größer als die der schwachen. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten für das 5. und 6. Dublett wurden bestimmt. Die Gesamtabsorption, Resonatorenzahl pro Atom und Übergangswahrscheinlichkeiten werden absolut gemessen vom 5. bis einschließlich 14. Serienglied. Ein lichtelektrisches Mikrophotometer wird kurz beschrieben und auf die Vorzüge galvanometrischer Strommessung der lichtelektrischen Ströme für Schwärzungsmessungen hingewiesen. Eine Dampfspannungstabelle von Cäsium für Drucke zwischen 6 und 760 mm wird angegeben.

I. Einleitung.

Die Emissionsbeobachtung des Intensitätsverlaufs einer Spektrallinie mit Hilfe eines Spektrographen stößt bekanntlich auf große Schwierigkeiten, da die Frequenzbreite einer äußeren Störungen nicht unterworfenen Linie sehr klein ist, so daß dafür die Auflösung nicht ausreicht. Aus diesem Grunde haben Füchtbauer und seine Mitarbeiter** eine Absorptionsmethode ausgebaut, wobei sie das absorbierende Atom — Alkali oder Quecksilber — bei kleinem Eigendampfdruck durch Zusatz von Fremdgasen mit hohem Druck absichtlich störten und die Absorptionslinie im Sinne der Lorentzschen Stoßtheorie so stark verbreiterten, daß der Intensitätsverlauf innerhalb einer Linie mit Apparaten hoher Auflösung gemessen werden konnte. Ihre experimentellen Befunde stimmten qualitativ mit der Lorentzschen Stoßtheorie überein, abgesehen von einer kleinen Unsymmetrie der Kurvenform. Die Intensität einer Linie

* Rostocker Habilitationsschrift.

** Chr. Füchtbauer und C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913; Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914; Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, ebenda **71**, 204, 1922; Chr. Füchtbauer und H. Meier, Phys. ZS. **27**, 853, 1926.

scheint dabei unter der Einwirkung der Fremdgase wenigstens bei sehr hohen Drucken etwas geschwächt zu werden.

Die nötige Linienbreite für die Messung des Absorptionsverlaufs innerhalb einer Linie kann auch erzwungen werden durch Anwendung großer Dampfdichte des absorbierenden Atoms selbst. Artgleiche Atome üben auf ein absorbierendes Atom einen viel größeren Einfluß aus als Fremdatome. Die Eigendruckverbreiterung ist neben anderen neuerdings von L. Mensing und J. Holstmark* theoretisch behandelt worden. Darnach ist die Beeinflussung durch Eigenatome als Resonanzphänomen aufzufassen zwischen Atomen derselben Umlaufsfrequenz des für die Spektrallinie verantwortlichen Elektrons. Die elektromagnetische Koppelung zweier solcher Atome ist dabei auf viel größere Entfernungen wirksam als etwa die rein elektrostatische Einwirkung eines Fremdatoms beim Zusammenstoß. Daß die Einwirkung artgleicher Atome auf ein emittierendes oder absorbierendes Atom relativ groß ist, ist experimentell verschiedentlich, wenigstens auf indirektem Wege, bei kleinen Dampfdrucken an den Na–*D*-Linien und der Hg-Resonanzlinie 2536 festgestellt und gemessen worden**.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Eigendruckverbreiterung in der Cäsiumhauptserie durch direkte Beobachtung des Absorptionsverlaufs der einzelnen Serienglieder auf photographisch-photometrischem Wege; es wird das Druckgesetz untersucht, die der Verbreiterung durch Eigendruck eigentümliche Linienform festgestellt und gleichzeitig die Gesamtabsorption der verschiedenen Linien der Serie gemessen. Absorptionsbeobachtungen an Natrium und Quecksilber bei höheren Dampfdrucken wurden von Trumpy*** gemacht; jedoch ist dabei den betreffenden Metallen aus technischen Gründen und wegen mangelnder Dispersion hoher Fremdgasdruck zugefügt, so daß die Einwirkung von Eigenatom und Fremdgas nicht zuverlässig getrennt werden konnte. Außerdem sind, wohl wegen der Überdeckung des Fremdgaseinflusses und ungenügender Dispersion, die gemessenen Linienbreiten viel zu groß gefunden, wie ein Vergleich mit meinen eigenen Messungen an Cäsium sowie den Beobachtungen anderer beweist****.

---

* L. Mensing, ZS. f. Phys. **34**, 611, 1925; J. Holstmark, ebenda **34**, 722, 1925.

** W. Schütz, ebenda **35**, 260, 1925; R. Schütz, ebenda **45**, 30, 1927; R. Minkowski, ebenda **36**, 839, 1926.

*** B. Trumpy, ebenda **34**, 722, 1925.

**** Vgl. E. Vogt, ebenda **50**, 395, 1928.

Um eine für Spektrographen hoher Auflösung genügend breite Linie zu bekommen, muß der Dampfdruck ziemlich hoch sein. Demzufolge ergeben sich gewisse experimentelle Schwierigkeiten. Bei den ersten Seriengliedern muß die absorbierende Schicht außerordentlich dünn sein wegen des großen Absorptionskoeffizienten. Aus diesem Grunde erstrecken sich die vorliegenden Untersuchungen auf höhere Serienglieder, vom 5. bis zum 14. Serienglied der Cäsiumhauptserie. Ferner treten bei den Alkalien Unannehmlichkeiten durch die notwendige hohe Temperatur bei den großen Dampfdrucken hinzu, da die bekannten Gläser vom Alkali stark angegriffen werden. Man darf daher den Dampfdruck nicht höher steigern, als die Auflösung der Optik erfordert, und man wird diese möglichst groß nehmen.

II. Versuchsanordnung.

1. Der Spektrograph. Die ersten Versuche wurden mit einer Plangitteraufstellung in Autokollimation durchgeführt. Die Aufstellung selbst war nach eigener Konstruktion in der hiesigen Neptun-Schiffswerft hergestellt worden und war so eingerichtet, daß sich ohne weiteres jede Spektraloptik einsetzen ließ, z. B. ein 3 m-Konkavgitter in der Montierung nach Eagle oder in Verbindung mit einem 3 m-Objektiv ein Plangitter oder 1 bis $1^1/_2$ Prismen in Autokollimation, so daß man im letzteren Falle die Dispersion von drei Prismen hatte. Die Einstellung der Optik auf richtigen Fokus und Wellenlänge erfolgt am Orte des Beobachters, d. h. an der Kamera mittels durchgehender Wellen mit Zugspindel bzw. Schnecke und Zahnradübersetzungen. Gegen Temperaturschwankungen ist der ganze Aufbau einschließlich Doppel-T-Träger, der als Unterlage dient, durch einen doppelwandigen Kasten aus Sperrholz mit 4 cm Watteschicht als Isolierung geschützt. Die Wärmeisolierung war bei langfristigen Aufnahmen in Anbetracht der großen Dispersion besonders notwendig und angenehm.

a) Das Plangitter. Das benutzte Plangitter ist von Michelson geteilt, hat $50 \times 100\,\text{mm}^2$ geteilte Fläche und 700 Striche pro Millimeter. Als Objektiv diente eine Quarzlinse von 70 mm Öffnung und 310 cm Brennweite von Steinheil, die in bezug auf sphärische Aberration durch Retusche bestens korrigiert war. Die Dispersion betrug in dritter Ordnung 1,57 Å pro Millimeter. Die Schiefstellung der Platte war eine ganz mäßige — 14° —, so daß sich daraus keine photometrischen Bedenken ergaben. Der Spektrograph besitzt neben dem üblichen Reflexionsprisma aus Quarz und dem Spalt auf der einen Seite des Kamera-

gehäuses, wo die eigentliche Versuchsapparatur aufgestellt war, außerdem noch einen zweiten Spalt mit dazugehörigem Reflexionsprisma auf der gegenüberliegenden Seite, so daß gleichzeitig zwei Aufnahmen, von rechts und von links, auf die Platte gemacht werden können. Die zweite Seite war meistens besetzt durch einen Stufenspalt zum Drucken der Intensitätsmarken (siehe unten). Die Linienbreite bei einer Spaltweite von $^1/_{100}$ mm war $^3/_{100}$ mm auf der Platte. Der Spalt wurde daher bei den Aufnahmen $^2/_{100}$ mm weit gemacht allein schon mit Rücksicht auf die erforderliche lange Belichtungszeit bei einem Gitter und bei so großer Dispersion. Auf die Vermeidung von falschem Licht wurde jedmögliche Sorgfalt gelegt, z. B. wurden Wandreflexionen von vornherein durch Auskleiden des gesamten Spektrographeninnern mit schwarzem Samt vermieden.

Besondere Schwierigkeiten bereiten bei Absorptionsmessungen mit Hilfe eines Gitters dessen Geister. Glücklicherweise hatte das Gitter nur die beiden ersten Rowlandschen Geister in einiger Stärke, doch auch diese noch relativ zu andern Gittern schwach. Die Intensität derselben wurde vor den eigentlichen Versuchen bestimmt zu je 3% der Intensität der Hauptlinie. Hierfür wurde die Quecksilberlinie 3347 Å benutzt. Die beiden Geister hatten von der Hauptlinie einen Abstand von 1 mm. Es wurde daher der Spalt 1 mm weit gemacht, um breite Vergleichsfelder für das Photometrieren zu haben. Die Hauptlinie mußte dabei außerordentlich stark belichtet werden, um den schmachen Geist noch photometrieren zu können. Um diesem Übelstand der großen Schwärzungsunterschiede etwas abzuhelfen, wurden auch Aufnahmen in der Weise gemacht, daß die beiden Geister rechts und links in zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen übereinander gedruckt wurden, wobei die Platte um 2 mm verschoben werden mußte, entsprechend 2 mm Abstand der beiden Geister. Da dieselben gleich stark waren, hatte man die doppelte Intensität der Geister auf der Platte, die Hauptlinie mit einfacher Intensität zweimal daneben liegend. Die Schwärzung der beiden Hauptlinien lieferte gleichzeitig eine Kontrolle des gleichmäßigen Brennens der Quarzlampe. Bei ganz starken Belichtungen der Hauptlinie traten noch je zwei weitere Geister auf beiden Linienseiten hervor, deren Intensität aber glücklicherweise bedeutend kleiner war als die der ersten Geister. Es waren der zweite und vierte Geist, der dritte fehlte. Um auch deren Einfluß noch zu bestimmen, der sicher klein sein mußte, wurden Absorptionsaufnahmen mit einer 30 bzw. 45 cm langen Cäsiumröhre gemacht bei Dampfdrucken, wo die Absorption in der Linienmitte unbedingt bis auf den Grund gehen mußte, und dann die Mitte der Absorptionslinie

gegen die von der Absorption nicht betroffene Umgebung photometriert. Hierbei wurden als falsches Licht 11 % der ungeschwächten Intensität festgestellt. Der Mehrbetrag von 5 % gegenüber der direkten Beobachtung an Emissionslinien fällt teilweise wohl auf die weiteren Geisterordnungen, rührt aber sicher auch zu einem guten Teile von den Airyschen Beugungsbildern höherer Ordnung außerhalb der Linienmitte her.

Die Gitteraufstellung wurde bei allen Voruntersuchungen und bei den Hauptversuchen bis zu Cäsiumdampfdrucken von 10 mm benutzt. Bei noch höherer Temperatur der Cäsiumröhren war der Angriff des Cäsiums auf das Glas derartig stark, daß keine genügenden Schwärzungen mehr erhalten werden konnten.

b) Der Quarzspektrograph. Um noch zu höheren Drucken vordringen zu können, wurde das Plangitter durch eine Kombination von einem Cornuprisma mit 60° Winkel und einem Halbprisma von 32° Winkel mit platinierter Rückfläche ersetzt. Beide Prismen sind von Zeiss. Das Cornuprisma hatte 85 mm Seitenlänge, das Halbprisma 93 mm; die Höhe war beschränkt durch das kleinere Cornuprisma mit 45 mm Höhe. Die Quarzprismen ergaben eine etwas kleinere Dispersion wie das Gitter, 1 mm = 2,1 Å.-E. bei der Wellenlänge 3280 gegenüber 1,57 Å pro Millimeter des Gitters. Sie genügte aber immer noch. Man konnte bei den Quarzprismen dafür die Dampfdrucke und damit die Breiten der Absorptionslinien größer machen. Die Lichtstärke war praktisch etwa fünfzigmal so groß wie beim Plangitter. Zu berücksichtigen ist dabei die um etwa 30 % kleinere Dispersion und der Umstand, daß das Gitter etwas angegriffen war. Die Schärfe der Linien betrug bei einem Spalt von $^1/_{100}$ mm etwa $^2/_{100}$ mm, das ist etwa das theoretische Auflösungsvermögen. Der Spalt wurde dann dauernd mit $^2/_{100}$ mm Weite benutzt. Um die verschiedenen Serienglieder möglichst scharf zu bekommen, wurde mit zwei verschiedenen Einstellungen des Apparates gearbeitet. Bei der einen Einstellung war das 6. Serienglied λ 3398 Å in der Plattenmitte und im Minimum, bei der andern das 8. Serienglied λ 3313 Å.

2. Strahlengang. Als Lichtquelle zur Erzeugung des kontinuierlichen Grundes diente eine Zeiss-Kohlenbogenlampe, wie sie für Mikroskopierzwecke benutzt wird. Dieselbe wurde etwas überbelastet betrieben. Der kontinuierliche Grund war vom 5. Serienglied an frei von Linien und bis zu einer Höhe von 3 mm gleichmäßig geschwärzt. Vom Rot nach Violett war natürlich ein Intensitätsabfall vorhanden, so daß ohne absorbierende Glasröhren im Strahlengang die Intensität bei der Wellenlänge 3250 Å nur noch etwa die Hälfte von der bei 3340 Å betrug.

Der Strahlengang war bei der Plangitteraufstellung etwas verschieden von der beim Quarzspektrographen. Da das Plangitter relativ lichtschwach war, so war es trotz versuchten Ausfiltrierens des nicht benutzten Spektralbereichs, der selbstverständlich um Größenordnungen intensiver war als das gewünschte Licht, nicht möglich, schleierfreie Aufnahmen zu erhalten bei normalen Schwärzungen, auch dann nicht, wenn man sich auf eine Spalthöhe von 1 mm beschränkte. In erster Linie störte das falsche Licht, das von der etwas diffus leuchtenden Gitterfläche selbst stammte. Es mußte daher Vorzerlegung angewandt werden, wobei der Wellenlängenbereich von etwa 3400 bis 3200 Å.-E. auf den Spalt abgebildet werden mußte. Der Strahlengang war folgender:

Unmittelbar vor der horizontal stehenden Anode des Kohlebogens stand ein Vorspalt von etwa $^3/_4$ mm Breite aus V 2 A-Stahl. Derselbe wurde durch einen Quarzflußspat-Achromaten von 22 cm Brennweite in zweifacher Vergrößerung in die zu untersuchende Absorptionsröhre abgebildet. Von hier aus fiel das Licht auf ein Quarzprisma mit 30° Winkel und unmittelbar dahinter auf einen zweiten Quarzflußspat-Achromaten derselben Brennweite, der das vom Quarzprisma spektral zerlegte Spaltbild auf die Hälfte verkleinert in der Spaltebene des Spektrographen abbildete. Der Strahlengang vor dem zweiten Kondensor war so gesetzt, daß das Gebiet von 3400 bis 3200 Å auf den Spektrographenspalt fiel. Eingestellt wurde die Vorzerlegung mit der Hg-Lampe und einer fluoreszierenden Mattscheibe nach Steubing. Die Aufnahmen mit dem Gitter waren dann ganz schleierfrei zu erhalten. Bei den Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen genügte das Zwischenschalten eines U V-Schwarzfilters der Sendlinger Glaswerke mit 1 mm Dicke. Der Lichtverlust in diesem Gebiet durch das Filter betrug etwa 40 %.

3. Absorptionsröhren. Die Absorptionsröhren bestanden aus Jenaer Glas, die Schichtlängen bewegten sich bei den zur Berechnung verwendeten Aufnahmen zwischen 5 mm und 34 mm. Um so kurze und gleichmäßig dicke Absorptionsschichten zu erhalten, wurden am Ende einer Röhre dünnwandige Kugeln von etwa 35 mm Durchmesser aufgeblasen, das Ansatzrohr kurz vor der Kugelfläche rechtwinklig umgebogen; dann ließ man die eine Kugelhälfte einfallen je nach der gewünschten Absorptionsdicke verschieden stark, so daß sich etwa die Form einer doppelwandigen Schale ergab, deren Zwischenraum als Absorptionsschicht benutzt wurde. Die äußere und innere Begrenzungsfläche dieser Schale wurde möglichst gleichlaufend und vorn wenig gekrümmt gemacht, um an der Durchtrittsstelle des Lichtes eine möglichst planparallele Schicht

zu erhalten. Die Röhren wurden an der Diffusionspumpe mit Flüssiger-Luftkühlung zwei Stunden bei 550° C entgast und dann mit sorgfältig entgastem Cäsium gefüllt und abgeschmolzen. Das mitabgeschmolzene Rohrende wurde absichtlich 12 bis 15 cm lang gelassen. Bei den Versuchen wurde dasselbe um einen kleinen Betrag tiefer temperiert gehalten, um die Durchtrittsstelle des Lichtes in der Schalenmitte frei von flüssigem Cäsium zu halten.

Das Cäsium wurde aus dem Chlorid durch Erhitzen mit Calciumspänen zusammen gewonnen. Das Rohcäsium wurde in kleinen Portionen an der Diffusionspumpe weiter gereinigt und durch stundenlanges Hin- und Herdestillieren möglichst entgast. Das Cäsium kam dabei vom Augenblick seines Entstehens an überhaupt nie in Berührung mit Luft oder einem anderen Gas oder mit einer nicht entgasten Glaswand. Nebenbei sei bemerkt, daß die vielfach beobachtete Bräunung beim Destillieren von Cäsium zum geringsten Teile von Cäsium selbst herrührt, sondern mehr von eingebrannten Verunreinigungen. Sämtliche ausprobierten Gläser bekamen auch nach stundenlangem Destillieren nur eine schwache Gelbfärbung.

4. Die photometrischen Methoden und Hilfsmittel. Der Intensitätsverlauf der Spektrallinien und die sonstigen zu messenden Intensitäten wurden nach der Kochschen photographisch-photometrischen Methode bestimmt. Dieselbe verlangt das Anbringen von Intensitätsmarken mit bekannten Intensitätsverhältnissen zur Festlegung der Schwärzungskurve $S = f(\log J_0/J)$ auf derselben Platte und mit derselben Belichtungszeit wie die Hauptaufnahme. Die Schwärzungen der Intensitätsmarken müssen jene der zu photometrierenden Linie einschließen, um durch Interpolation auf der Schwärzungskurve die Intensitätsverhältnisse ablesen zu können.

a) Die Intensitätsmarken. Ausschlaggebend für die Wahl der Intensitätsmarkenmethode war die Tatsache, daß die Absorptionsröhren infolge Angriffs durch das Cäsium nur eine sehr beschränkte Lebensdauer hatten, und diese daher möglichst ausgenutzt werden mußte ohne Zeitverlust durch das Exponieren der Intensitätsmarken. Aus diesem Grunde war an der Autokollimationsaufstellung noch die zweite Spaltseite angeordnet worden, die es ermöglichte, während der Hauptaufnahme gleichzeitig eine zweite Aufnahme, z. B. die der Intensitätsmarken, zu machen. Diese zweite Spaltseite war besetzt mit einem Stufenspalt, bestehend aus fünf übereinander liegenden Spalten verschiedener Weite und von je 1 mm Höhe. Die Spaltweiten verhielten sich wie 100 : 48 : 17 : 7,4 : 5,6,

wobei der weiteste Spalt 0,97 mm, der engste 0,054 mm breit war. Beleuchtet man den Stufenspalt gleichmäßig mit einer ein Kontinuum liefernden Lichtquelle, so erhält man auf der Platte fünf übereinander liegende Spektralbänder mit den aus den Spaltweiten bekannten Intensitätsverhältnissen, die gültig sind für den ganzen Spektralbereich. Als Lichtquelle geeignet erwies sich die Wolframbogenlampe. Die Gleichmäßigkeit der Beleuchtung wurde nachgeprüft durch Umdrehen des Stufenspaltes und außerdem durch Ersatz desselben durch einen normalen Spalt von 10 mm Höhe. Um von der Struktur und kleinen Unregelmäßigkeiten der Leuchtfläche ungestört zu sein, wurde die Wolframanode vermittelst eines durch Kathodenzerstäubung hergestellten Platinhohlspiegels in etwa dreifacher Vergrößerung astigmatisch auf den Stufenspalt abgebildet, so daß an der Beleuchtung eines Spaltpunktes ein größerer Teil der Lichtquelle teilnahm.

Bei den Plangitteraufnahmen zeigte sich der Übelstand, daß bei größerer Schwärzung durch die große effektive Spalthöhe und die Intensität der nichtbenutzten Spektralbereiche Schleier auftrat trotz angewandter Filter (U V-Schwarzfilter und kathodenzerstäubte Silberschichten). Eine Vorzerlegung kam bei den großen und gleichmäßig zu beleuchtenden Spaltweiten nicht in Frage. Wenn es auch möglich war, die Hauptaufnahmen mit demselben Schleier zu überdecken und letzteren daher beim Photometrieren auszumerzen, so war es doch unerwünscht, die Absorptionsaufnahmen künstlich mit einem Schleier zu behaften. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, zu dem noch ein weiterer Grund drängte.

Die Absorptionsröhren wurden während der Aufnahmen selbst allmählich gelb gefärbt. Die dadurch hervorgerufene, immer mehr zunehmende Lichtundurchlässigkeit für das Ultraviolett bedingte daher wachsende Expositionszeiten von Aufnahme zu Aufnahme. Infolgedessen war es schwierig, die Intensitätsmarken mit richtiger Schwärzung und Belichtungszeit anzubringen, wenn nicht das für die Marken benutzte Licht demselben Abschwächungsvorgang unterlag wie das für die Hauptaufnahme.

Aus diesen Gründen wurden schließlich die Intensitätsmarken mit Hilfe von Absorptionsschichten bekannter Durchlässigkeit gewonnen. Zu diesem Zwecke wurden auf eine Quarzplatte von $^1/_2$ mm Dicke vier dünne Platinschichten nebeneinander in je 1 mm Breite durch Kathodenzerstäubung in verschiedener Dichte aufgetragen. Die einzelnen Streifen waren 30 mm lang. Unter Kontrolle mit dem Photometer gelang es gut, die gewünschten Intensitätsabstufungen zu erhalten. Der vom Platin freie

Grund der Quarzplatte zu beiden Seiten der Platinstufen wirkt dabei als fünfte Intensitätsmarke mit. Diese beiden Randmarken erlauben eine genaue Kontrolle der Gleichmäßigkeit der Beleuchtung des Markensystems. Die Quarzplatte mit den Platinstufen wurde in die Kassette unmittelbar vor die photographische Platte an der gewünschten Spektralstelle eingelegt, Streifenrichtung senkrecht zur Ausdehnung des Spektrums, so daß im kontinuierlichen Spektrum der eigentlichen Aufnahme sechs Intensitätsabstufungen entstanden. Der Intensitätsabfall auf 5 mm der Markenausdehnung nach dem Ultraviolett zu konnte vermittelst der beiden gleichen Randmarken rechnerisch berücksichtigt werden. Die oberste Intensitätsmarke mit der größten Schwärzung auf der Platte hat, da sie durch den unbelegten Teil der Quarzplatte gegeben ist, immer automatisch die richtige und günstigste Schwärzung, so daß das ganze Intensitätsmarkensystem stets richtig lag.

Die Eichung der Platinstufen auf ihre Durchlässigkeit erfolgte in derselben Stellung, in der sie in der eigentlichen Aufnahme benutzt wurden, vermittelst der oben beschriebenen Stufenspaltmethode. Um keinen Schleier zu haben, wurde das Plangitter ersetzt durch ein Quarzprisma von 30°, dessen Kathetenfläche mit Platin hinterlegt wurde. Als später der Quarzprismensatz aus dem großen 60°- und 32°-Prisma zur Verfügung stand, wurde die Eichung unter Benutzung dieser wiederholt. Dieselbe geschah an vier verschiedenen Spektralstellen des benutzten Spektralbereichs zwischen 3480 und 3230 Å. Für das Gebiet der 7. bis 14. Absorptionslinie des Cäsiums fanden sich innerhalb der Meßfehler konstant die Intensitätsverhältnisse 100 : 49,2 : 25,4 : 10,9 : 2,8 : 100. Für 3480 Å neben der 5. Linie ergaben sich um etwa $1^1/_2$ % davon abweichende Werte, die dann auch für diese Linie eingesetzt wurden.

Die Platinstufen lagen in der Kassette immer am roten Ende der gerade interessierenden Absorptionslinienfolge. Sie wechselten daher öfters ihren Platz im Spektrum. In ein und derselben Aufnahme wurden die erzielten Marken allen Absorptionslinien zugrunde gelegt. Der Fehler, daß nicht genau dieselbe Wellenlänge benutzt wurde, blieb dabei ganz innerhalb der Meßfehler, wie durch Umrechnung der verschiedenfarbigen Marken bei der Stufenspaltmethode einwandfrei festgestellt werden konnte.

Die Eichung der Platinstufen erfolgte nebenbei auch bei verschiedenen Plattenstellungen gegen die optische Achse und auch durch Vorsetzen der Stufen vor den Spektrographenspalt. Hierbei fanden sich dieselben Intensitätsverhältnisse wieder. Andere Werte wären auch nur zu er-

warten gewesen, wenn die Platinschichten Kornstruktur gehabt hätten. Solche war aber auch mit starken Vergrößerungen nicht zu finden.

b) Das Photometer. Die Schwärzungen wurden mit einem lichtelektrischen Photometer eigener Konstruktion gemessen*. Dasselbe war nach Art eines Längenmeßkomparators eingerichtet, wie ein solcher zur Messung von Linienabständen von Spektralaufnahmen dient. Die Bewegungen des Kreuztisches, auf dem die Platte liegt, läßt sich an einer geteilten Meßschraube bis auf $^1/_{1000}$ mm ablesen. Außerdem lassen sich große Verschiebungen des Plattentisches vermittelst einer weiteren Schlittenführung mit Hilfe eines Hilfsmikroskopes und darunter gelegter Glasskale auf einige tausendstel Millimeter genau messen. Das Mikroskop, unter dem die Platte liegt, ist auf geeignete Weise mit einer Photozelle verbunden. Verschieden große Spalte sorgen für den gewünschten Ausschnitt auf der Platte, wobei die dauernde subjektive Beobachtung der Platte zwecks Orientierung möglich ist. Die lichtelektrisch ausgelösten Ströme werden mit einem empfindlichen Drehspulengalvanometer gemessen. Zur Beleuchtung dient eine 12 Volt-Boschlampe, die stets stark unterbelastet gebrannt wurde mit etwa 10 Volt Fadenspannung. Die Anodenspannung der Kaliumzelle betrug 140 Volt. Die Konstanz und Reproduzierbarkeit der Ausschläge war eine sehr gute. Die Lampenbelastung wurde so gewählt, daß für den Schleier ein Ausschlag von gegen 400 mm entstand bei einer Entfernung von 2 m der Skale. Es konnten dann Schwärzungsunterschiede vom Betrage 2 noch auf $2^1/_2$ % genau gemessen werden. Durch Verlängerung der Ableseskale, die hier aus Bequemlichkeit der Handhabung 40 cm lang gemacht wurde, oder durch geeignete Nebenschlüsse des Galvanometers, die bei geringen Schwärzungen eingelegt werden können, lassen sich die Ausschläge und damit die Meßgenauigkeit bzw. der zu messende Schwärzungsbereich noch stark vergrößern. Es ist auch bei schonender Beanspruchung der Zelle und Lampe selbst bei kleinstem Plattenausschnitt von $0{,}02 \times 0{,}95$ mm möglich, 1000 mm Ausschlag zu erreichen, so daß für die Schwärzung 2 ein Ausschlag von 10 mm auf 1 % genau abgelesen werden kann. Solche Meßgenauigkeiten können mit den handelsüblichen lichtelektrischen Registrierphotometern nicht erreicht werden, da der maximale Ausschlag mit etwa 100 mm zu stark begrenzt ist, und außerdem die Ablesegenauigkeit wegen der Dicke des Elektrometerfadens und der Unschärfe seines Bildes auf einige zehntel Millimeter beschränkt bleibt. Große Schwärzungen, etwa über 1,5,

* Eine genauere Beschreibung erfolgt in der ZS. f. Instrkde.

die noch vollkommen normal sind, können nur sehr ungenau bestimmt werden. Demgegenüber hat die galvanometrische Strommessung große Vorteile. Diese waren gerade in vorliegender Untersuchung ausschlaggebend. An sich ist schon für die Ausmessung einer Absorptionslinie ein großer Schwärzungsbereich wünschenswert. Ferner wäre es unmöglich gewesen, bei den Expositionen gerade eine für das Photometer günstige Maximalschwärzung innezuhalten, da solche die unberechenbare Veränderung der Lichtdurchlässigkeit der Absorptionsröhren unmöglich machte. Das beschriebene Photometer erlaubte daher einen großen Spielraum in der Belichtung. Es war nur notwendig, darauf zu achten, daß man noch auf dem normalen Schwärzungsgebiet der Platte arbeitete. Nach den hier gemachten Erfahrungen ist das normale Schwärzungsgebiet viel größer, als es die mittels elektrometrischer Strommessung aufgezeichneten Schwärzungskurven vortäuschen. Der Effekt bei einer elektrometrischen Ausschlagsmethode ist derselbe, wie wenn man eine photographische Platte mit einer sehr kurzen Gradationsskale benutzte: die scheinbare Schwärzungskurve biegt schon bei relativ kleinen Schwärzungen in den horizontalen Ast um. Dieser künstlich durch die Art der Schwärzungsmessung herbeigeführte Mangel einer photographischen Schicht drückt natürlich stark auf die Genauigkeit und den Verwendungsbereich photometrischer Messungen. Derselbe kann vermieden werden bei elektrometrischer Strommessung durch Wahl einer Nullmethode, etwa nach Rosenberg, oder in einfacher Weise durch galvanometrische Strommessung, bei der der Skalenbereich durch entsprechende geometrische Dimensionierung bzw. durch Nebenschlüsse oder Kompensation beliebig vergrößert werden kann. Die Vorteile der objektiven Aufzeichnung der Schwärzungen durch Registriereinrichtungen brauchen beim Galvanometer nicht aufgegeben zu werden. Wenn man aber nicht gerade Bandenmessungen durchführt, wird man bei den meisten physikalischen Untersuchungen von der subjektiven Ablesung größere Vorteile haben als vom Registrieren. Denn das Ablesen der Registrierkurven zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse beansprucht fast ebensoviel Zeit, wie die jedesmalige Skalenablesung bei direkter Beobachtung, abgesehen von der Beeinträchtigung der Genauigkeit; außerdem verursacht die photographische Bearbeitung der Registrierplatte und die richtige Einstellung der Apparatur ebenfalls einen großen Zeitverlust, der sich nur bei sehr vielen Meßobjekten auf der Platte lohnt. Das Ausmessen von vier Absorptionslinien mit zusammen etwa 170 Meßstellen und dem dazugehörigen Intensitätsmarkensystem, das dreimal durchgemessen wurde, dauerte samt Einrichten der Platte etwa 100 Minuten bei obigem Photometer.

III. Gang der Versuche und Messungen.

1. Ausführung der Absorptionsversuche. Die Absorptionsröhren wurden in einem 76 cm langen und 6 cm weiten elektrischen Ofen erhitzt. Derselbe war aus Nickelindraht, Asbest und Kieselgur zusammengebaut worden. Um einen etwaigen Einfluß von Magnetfeldern auszuschalten, wurde die Wickelung bifilar hergestellt. Die Mitte des Ofens bildete ein 5 mm wandstarkes Kupferrohr von 6 cm lichter Weite, um möglichste Temperaturkonstanz zu erzielen. Die beiden Ofenenden konnten für sich geheizt werden, um je nach Bedarf den Temperaturverlauf von innen nach außen zu regeln. Bei den Versuchsröhren wurde stets so geheizt, daß die Durchtrittsstelle des Lichtes in der Röhre etwa 1° höher temperiert war als das Rohrende. Bei auch nur annähernd derselben Temperatur trat leicht ein die Sicht verhindernder Cäsiumbeschlag auf. Die Ofenenden waren mit Asbest bzw. an den Durchtrittsstellen des Lichtes mit mikroskopischen Deckgläsern sorgfältig verschlossen. Die Temperaturen wurden mit einem Silberkonstantanthermoelement aus vakuumgeschmolzenem Konstantan und chemisch reinem Silber von Heraeus mit Hilfe eines Siemensbandinstrumentes von 10^{-4} Volt Empfindlichkeit und 750 Ohm Widerstand gemessen. Das Thermoelement wurde geeicht mit Hilfe eines Platinwiderstandsthermometers. Der Ofen wurde im allgemeinen rasch hoch geheizt; besonders wurde versucht, von etwa 350° C an, wo der Glasangriff bemerkbar wurde bei längerer Versuchsdauer, möglichst rasch auf die gewünschte Versuchstemperatur zu kommen. Nach einiger Übung gelang es auch, die fraglichen Temperaturen innerhalb 10 Minuten zu erreichen und bis auf 1° konstant zu halten.

Für die Aufnahmen wurden als am besten geeignet gefunden die Eisenberger Ultra-Rapidplatten. Da viel von der Kürze des Versuches abhing, wurden möglichst hochempfindliche Platten gewählt. Unter den höchstempfindlichen Platten von 23 bis 24° Scheiner war zwar die Eisenberger Ultraplatte nicht die empfindlichste, aber ihre Schicht hatte feines Korn, große Regelmäßigkeit und arbeitete ganz schleierlos. Entwickelt wurde mit Metol und Metolhydrochinon, möglichst nach Vorschrift des Fabrikanten, bei einer Temperatur von 17,5° C und gleichbleibender Konzentration des Entwicklers. Bei Innehaltung dieser Vorschrift erreichte man stets schleierfreie feinkörnige Schichten, deren Schwärzungskurven mit großer Genauigkeit bei allen Platten denselben Verlauf hatten, so daß es z. B. möglich gewesen wäre, im Notfalle aus den Intensitätsmarken der einen Platte Intensitäten einer anderen Platte zu berechnen.

Mit dem Plangitter wurden, abgesehen von Vorversuchen zur Ausprobung der geeigneten Schichtdicken und Dampfdrucke, nur Aufnahmen bei etwa 375° C und einem Dampfdruck von 10 mm gemacht und zwar in dem Gebiet der 7. bis 13. Serienlinie. Von diesem Dampfdruck an erwies sich die Dispersion als genügend groß, um den Intensitätsverlauf der Absorptionslinien festzustellen. Zu höheren Dampfdrucken überzugehen, erlaubte die Lichtschwäche des Gitters nicht. Bei 375° C hielt eine Röhre gerade einen Versuch aus, der genügende Schwärzungen lieferte. Dabei wurde $1^1/_2$ Stunden belichtet.

Versuche bei höheren Dampfdrucken konnten erst gemacht werden, als der Quarzprismensatz zur Verfügung stand. Derselbe erforderte mit frischer Röhre bei 375° C nur eine Belichtungszeit von 3 Minuten, die dann allerdings mit zunehmender Erhitzungsdauer der Röhre rasch zunahm. Es wurden bei Dampfdrucken von etwa 10 und 17 mm mit jeder Röhre zwei Aufnahmen gemacht, bei höheren Drucken nur je eine, da dann die Durchsicht rasch abnahm, und man das Bestreben hatte, von jeder Röhre bei möglichst verschiedenen Dampfdrucken je eine Aufnahme zu gewinnen mit richtiger Absorptionstiefe für die verschiedenen Serienglieder. Mit der Quarzausrüstung wurde die Serie vom 5. bis zum 14. Glied bei Drucken zwischen 10 und 32 mm aufgenommen, entsprechend dem Temperaturbereich von 376 und 440° C. Bei höheren Temperaturen wurde die Absorptionsröhre so rasch gebräunt, daß eine Aufnahme unmöglich war. Von den gemachten Aufnahmen wurden 23 zum Photometrieren und zur weiteren Berechnung ausgewählt; davon fallen drei auf das Plangitter. Die Gitteraufnahmen liefern insofern eine wertvolle Ergänzung zu den Quarzaufnahmen, als ihre Dispersion eine größere Trennung der Dublettkomponenten ergibt, die besonders der 7. und 8. Linie zugute kommt. Auch hat man dadurch eine beruhigende Kontrolle auf Freisein von irgendwelchen zufälligen Störungen, die den Absorptionsverlauf fälschen könnten. Die verwendeten Schichtdicken variierten zwischen 5,2 und 34 mm.

2. Berechnung der Dampfdrucke. In dem benutzten Druckgebiet lagen Dampfdruckmessungen nicht vor. Die wohl zuverlässigsten Messungen, die bis nahe an dieses Gebiet herankommen, sind die von Kröner. Sie gehen bis zu einem Drucke von 6,6 mm bei einer Temperatur von 355° C. Eine Extrapolation nach der Regel von Ramsay und Young, wie sie Kröner empfiehlt, erwies sich als unmöglich, da sie offensichtlich eine viel zu rasch ansteigende Dampfdruckkurve ergibt. Es wurde daher auf Grund der Krönerschen Messungen und der Be-

stimmung des Siedepunktes durch Ruff und Johannsen eine Dampfdruckformel von der Form

$$\log p = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

auf graphischem Wege ermittelt. Trägt man die durch Kröner ermittelten Dampfdrucke in dieser Form auf, so liegen seine Meßpunkte sehr gut auf einer geraden Linie. Diese Gerade nach rückwärts verlängert schneidet die Ordinate, in dem Siedepunkt nach Ruff errichtet, etwas tiefer als bei 760 mm. Es wurde daher die Krönersche Gerade durch allmähliches Umbiegen vom letzten Meßwert Kröners an so gelegt, daß die ausgeglichene Kurve durch den Siedepunkt von Ruff-Johannsen geht. Dieser ausgeglichenen Dampfdruckkurve wurden die bei den Versuchen in Frage kommenden Dampfdrucke entnommen. In folgender Tabelle sind einige Werte der Kurve zwischen 355,5 und 670° C herausgeschrieben.

Tabelle 1. Dampfdrucke von Cäsium.

°C	p mm	°C	p mm
355,5	6,65	480	63,1
360	7,32	490	71,3
370	9,00	500	85,5
380	10,95	520	114
390	13,35	540	153
400	16,1	560	199
410	19,4	580	259
420	23,1	600	332
430	27,7	620	424
440	32,7	640	537
450	39,2	660	673
460	46,3	670	760
470	54,0		

3. Auswertung der Aufnahmen. Das Photometrieren der Aufnahmen wurde mit einem Spalt durchgeführt, der am Plattenort $0{,}02 \times 0{,}95$ mm² ausblendete. In der Mitte der Absorptionslinie wurde die Schwärzung von $^1/_{100}$ zu $^1/_{100}$ mm gemessen, weiter außen von $^2/_{100}$ zu $^2/_{100}$ mm und schließlich von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ mm. Die äußeren Meßpunkte lagen ganz außerhalb der Absorptionslinie, um die Schwärzung des unabsorbierten Grundes möglichst genau zu bestimmen. Mit Hilfe der Intensitätsmarken wurde auf Millimeterpapier die Schwärzungskurve gezeichnet. Dieser wurden durch Interpolation die Intensitätsverhältnisse der Meßpunkte der Absorptionslinie entnommen, dabei diente zunächst die schwärzeste Intensitätsmarke als Bezugsintensität. Darauf wurden die Intensitätsverhält-

nisse auf den unabsorbierten Grund als Intensitätseinheit umgerechnet, und die Logarithmen derselben, $\log \frac{J_0}{J}$, in Abhängigkeit von der Entfernung von der Absorptionsmitte aus rechts und links graphisch auf Millimeterpapier nach unten zu aufgetragen. An den so gewonnenen Absorptionskurven wurde dann die entsprechende Korrektion wegen spektralfalschen Lichtes angebracht, wie oben erwähnt ist; die Absorptionsmitte wurde dadurch mehr vertieft nach dem Grunde zu. An diesen neu gezeichneten Kurven wurden die Ergebnisse abgelesen. Die Kurven geben direkt den Verlauf des Absorptionskoeffizienten, d. h. den Intensitätsverlauf der Spektrallinie bei unendlich dünner Schicht.

Wir setzen nach Voigt

$$J = J_0 \cdot e^{-4\pi n k \cdot \frac{L}{\lambda}}.$$

$J/J_0 =$ Verhältnis von durchgelassenem zum einfallendem Lichtstrom.

$L =$ Schichtlänge.

$n =$ Brechungsindex.

$k =$ Absorptionsindex.

Daraus berechnet sich der Absorptionskoeffizient

$$n k = \frac{\lambda}{4\pi L} \cdot \log \frac{J_0}{J}.$$

Man erhält also durch Multiplikation der Ordinate der durch das Photometrieren erhaltenen Intensitätskurve mit dem Faktor $\frac{\lambda}{4\pi L}$ direkt den Absorptionskoeffizienten. Die in den Figuren gezeichneten Kurven sind alle auf denselben Frequenzmaßstab umgezeichnet, haben aber verschiedenen Maßstab der Ordinate.

IV. Meßergebnisse.

1. Die Linienform. Die Fig. 1 bis 5 geben ein anschauliches Bild über den Intensitätsverlauf innerhalb einer Linie der Serie. Dieselben sind verschiedenen Aufnahmen mit Drucken von etwa 17,5 mm entnommen und stellen die direkt vom Photometer gegebenen Kurven dar. Wie man sieht, verändert sich die Linienform sehr stark mit steigender Gliednummer der Serie. Die 5., 6., 7. Linie haben eine stark unsymmetrische Form, die schwachen und starken Komponenten etwa in derselben Weise. Der Intensitätsabfall nach kürzeren Wellenlängen ist bedeutend steiler wie der nach längeren. Die Unsymmetrie schwindet mit zunehmender Gliednummer immer mehr. Während dieselbe bei der 7. Linie noch stark in Erscheinung tritt, ist sie bei Linie 9 nur noch angedeutet. Von

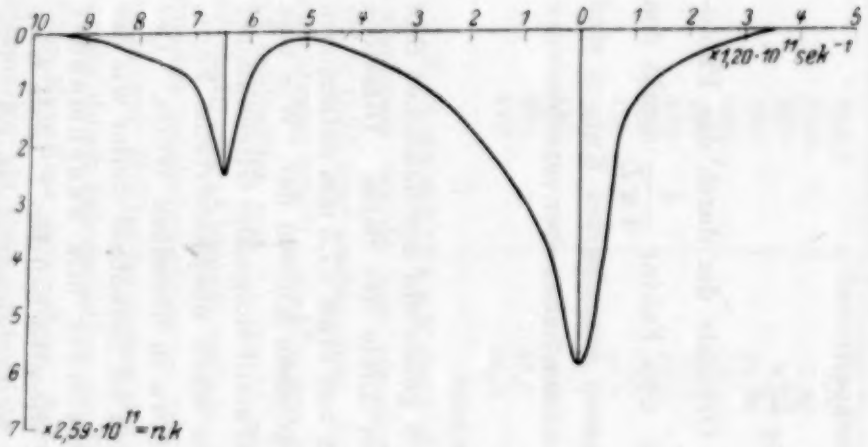


Fig. 1. Linie 5. 1 s—6 p.

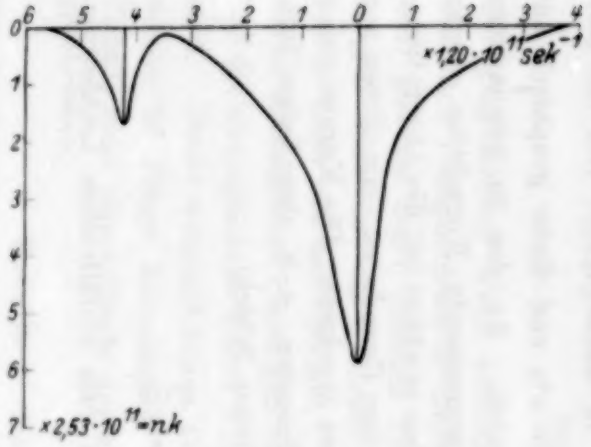


Fig. 2. Linie 6. 1 s—7 p.

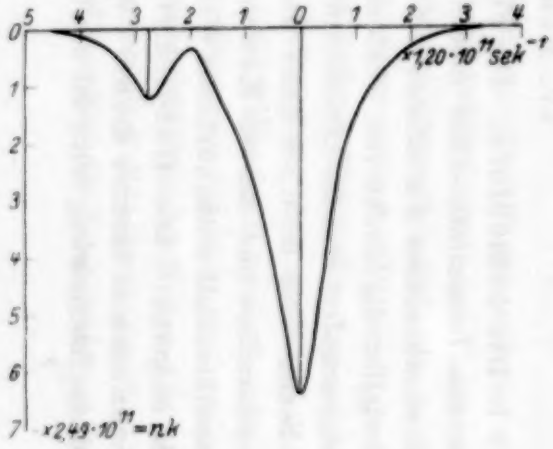


Fig. 3. Linie 7. 1 s—8 p.

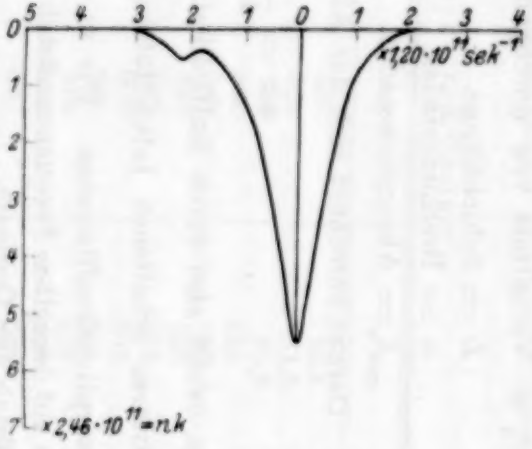


Fig. 4. Linie 8. 1 s—9 p.

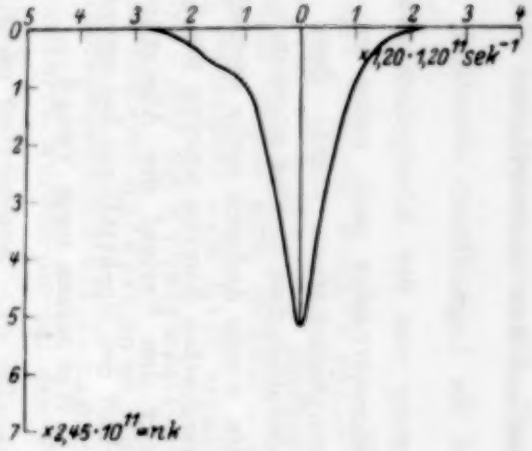


Fig. 5. Linie 9. 1 s—10 p.

Linie 10 ab bis zur beobachteten Linie 14 ist sie kaum mehr zu konstatieren. Das ist um so verwunderlicher, als eine Verschmelzung der schwachen Komponente mit der starken bei höherer Gliednummer eher eine Unsymmetrie vortäuschen könnte. Um über die Unsymmetrie des Intensitätsverlaufs eine quantitative Angabe machen zu können, wurden bei der Bestimmung der Gasamtabsorption durch Planimetrieren (siehe unten) die zu beiden Seiten der Linienmitte liegenden Kurventeile getrennt für sich planimetriert und in Prozenten der Gesamtintensität der Linie umgerechnet. Das Mittel aller berechneten Werte ist für das 5., 6. und 7. Serienglied in Tabelle 2 zusammengestellt. Beim 5. Dublett ist der Intensitätsanteil auf der roten Seite von der Linienmitte aus fast doppelt so groß wie der von der violetten Seite. Die schwachen Komponenten weisen innerhalb der Meßfehler denselben Grad von Unsymmetrie auf. Für die höheren Glieder ist es nicht mehr möglich, eine einwandfreie Angabe zu machen, da sich die schwache Komponente der roten Seite der starken zu sehr überlagert. Schon die Zahlen für die 7. Linie mögen um etwa 2 % gefälscht sein zugunsten der roten Linienhälfte.

Tabelle 2 Intensität zu beiden Seiten der Linienmitte relativ zur Gesamtintensität.

	Violette Seite %	Rote Seite %
5. Dublett schwache Komponente . . .	34,9	65,9
5. Dublett starke „ . . .	34,0	66,0
6. Dublett schwache Komponente . . .	41,3	58,7
6. Dublett starke „ . . .	42,3	57,3
7. Dublett, starke Komponente	44,6	55,4

2. Das Verbreiterungsgesetz. Als Maß für die Breite dient die Halbwertsbreite, d. h. das Frequenzintervall, innerhalb dessen der Absorptionskoeffizient größer als die Hälfte des maximalen in der Linienmitte ist.

a) Das Breitenverhältnis der Dublettkomponenten. Ein Blick auf die Absorptionskurven lehrt, daß die Breite der beiden Komponenten, soweit sie aufgelöst sind, sehr verschieden ist. Die stärkere Komponente ist um ein Vielfaches breiter als die schwächere. Der Unterschied scheint nach höheren Gliednummern hin mehr zu verschwinden. Die Tabelle 3 gibt zum Vergleich die Mittel der aus den verschiedenen Aufnahmen berechneten Breiten in Millimetern der Kurvenzeichnungen. Es ist zu berücksichtigen, daß den angegebenen Zahlen für

die schwachen Komponenten keine allzu große Genauigkeit zukommt, da die schwachen Komponenten sehr schmal, ihre Breite also durch die für diese ungenügende Dispersion beeinflußt ist. Wahrscheinlich sind in Wirklichkeit die schwachen Komponenten noch schmäler, die Unterschiede also noch größer. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die schwachen Komponenten bei richtiger Absorptionstiefe der stärkeren Komponenten relativ schwach absorbiert sind, so daß eine exakte Ausmessung nicht möglich ist. Bei richtiger Absorptionstiefe der schwachen Komponenten aber sind die starken Komponenten zu tief absorbiert, und dieselben greifen mit ihrem Absorptionsfuß in die schwache Komponente über. Immerhin geben die angeführten Zahlen die Verhältnisse ungefähr richtig wieder.

Tabelle 3.

Verhältnis der Halbwertsbreiten der Dublettkomponenten.

p	Linie 5		Linie 6		Linie 7	
	schwache Komponente	starke Komponente	schwache Komponente	starke Komponente	schwache Komponente	starke Komponente
10,5	7,7	17,8	9,2	16,7	18.1	24,3
19,0	12,4	25,1	9,8	22,7	—	—

b) Die Breite der verschiedenen Serienglieder. Die Halbwertsbreiten der verschiedenen Serienglieder werden am besten an den starken Komponenten allein studiert. Dieselben ändern sich bei demselben Druck nur wenig mit steigender Gliednummer. Die 5. und 6. Linie, die vollkommen aufgelöst sind, auch bei höheren Drucken, scheinen eine etwas größere Breite zu haben wie die höheren Glieder. Die 7., 8. und 9. Linie sind beeinflußt durch die sich teilweise überdeckende schwache Komponente. Von der 10. Linie an scheint die schwache Komponente so lichtschwach geworden zu sein, daß nichts mehr von ihr zu sehen ist. Von der 10. bis 14. Linie ist die Linienbreite auch völlig konstant geworden, unsymmetrische Linienform und Breite scheinen daher in der Serie bei Eigendruckverbreiterungen einander parallel zu gehen.

Tabelle 4.

Halbwertsbreiten der starken Komponenten in $10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

Aufnahme	T abs.	p	p_0	Linie 5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1 bis 5	651	10,5	4,4	10,0	9,2	8,2	9,1	9,0	8,2	8,1	8,0	8,2	8,0
6 „ 7	654	11,1	4,67	11,6	11,0	—	—	—	—	—	—	—	—
8 „ 15	678	17,8	7,15	—	13,7	13,2	12,5	12,1	11,5	11,0	11,0	11,0	10,8
16 „ 17	684	19,6	7,86	14,3	13,7	—	—	—	—	—	—	—	—
18 „ 19	697	24,9	9,74	—	—	14,3	11,8	13,2	13,0	13,1	13,3	13,2	—
20 „ 23	712	32,0	12,3	—	15,0	16,6	15,0	15,2	15,3	—	—	—	—

In der Tabelle 4 sind die zu denselben Drucken gehörigen Halbwertsbreiten als Mittel der verschiedenen Aufnahmen zusammengestellt.

c) Die Druckabhängigkeit der Verbreiterung. Da die Verbreiterung von der Dichte abhängen wird, wurden die dynamischen Drucke p auf gleiche Dichten p_0 durch Reduktion auf 0° C umgerechnet. Die Verbreiterung wächst, wie zu erwarten, mit der Dampfdichte, jedoch bestimmt weniger als proportional.

Da bei den höheren Seriengliedern, etwa vom 10. Gliede ab, die Linienbreite konstant ist, unabhängig von der Gliednummer, so wurden in der Tabelle 5 die arithmetischen Mittel aus den zum selben Druck gehörigen Halbwertsbreiten von der 10. bis 14. Linie zusammengestellt. Um zu sehen, ob ein lineares oder ein Quadratwurzelgesetz der Druckverbreiterung gilt, wurden aus dem Werte $\nu' = 15{,}2 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$, der für den höchsten gemessenen Dampfdruck $p = 32$ mm entsprechend $p_0 = 12{,}3$ mm gemessen wurde, rückwärts für die verschiedenen Drucke die Halbwertsbreite unter Annahme eines linearen und eines Wurzelgesetzes errechnet. Diese berechneten Werte sind in den beiden letzten Spalten der Tabelle 5 angegeben. Man sieht, daß hier annähernd ein Quadratwurzelgesetz herauskommt für den bei den Messungen eingehaltenen Druckbereich.

Tabelle 5. Halbwertsbreiten für die 10. bis 14. Linie.

Aufnahme	p	p_0	ν' beob.	ν' ber. $\sqrt{p_0}$	ν' ber. lin.
1 bis 5	10,5	4,4	8,1	9,1	5,4
8 „ 15	17,8	7,15	11,1	11,6	8,8
18 „ 19	24,9	9,74	13,2	13,5	12,0
20 „ 23	32,0	12,3	15,2	15,2	15,2

Die Eigendruckverbreiterung ist viel größer wie die durch Fremdgas verursachte Verbreiterung. Zum Vergleich dafür seien die Angaben von Füchtbauer und Hofmann für die starke Komponente des zweiten Cäsiumdubletts 4555 Å.-E. herangezogen. Dieselben geben für die Halbwertsbreite in Kreisfrequenzmaß bei einem Stickstoffdruck von 2360 mm und einer absoluten Temperatur von 403° an:

$$\omega' = 6{,}4 \cdot 10^{11}.$$

Aus obiger Tabelle 5 entnimmt man für die Eigendruckverbreiterung bei $p_0 = 12.3$ mm für die höheren Serienglieder

$\nu' = 15{,}2 \cdot 10^{10}$ pro sec im Frequenzmaß,

$\omega' = 9{,}5 \cdot 10^{11}$ „ „ „ Kreisfrequenzmaß.

Die Eigendruckverbreiterung ist daher bei gleichen Dichten etwa 200 mal so groß wie die durch Fremdgas bewirkte Verbreiterung, wenigstens in dem hier untersuchten Druckbereich; für kleinere Cäsiumdrucke käme entsprechend dem Quadratwurzelgesetz ein noch größerer Faktor heraus.

Berechnet man aus der Halbwertsbreite nach der Lorentzschen Stoßtheorie die optische Störungszahl S, so ergibt sich für den Cäsiumdampfdruck $p = 32$ mm:

$$S = \frac{\omega'}{2} = 4{,}8 \cdot 10^{11} \text{ pro sec.}$$

Wir vergleichen damit die gaskinetische Stoßzahl Z. Dieselbe berechnet sich aus der Beziehung

$$Z = 2\sigma^2 \cdot N_0 \cdot \frac{p}{760} \sqrt{\bar{c}_0^2} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}\pi \cdot m_{H_2} \cdot \frac{m + m_1}{m \cdot m_1} \cdot \frac{T_0}{T}},$$

wo

σ = Summe der beiden Molekülradien der Stoßpartner,
N_0 = Loschmidtsche Zahl = $2{,}78 \cdot 10^{19}$ pro cm^3,
$\bar{c}_0^2$ = mittleres Geschwindigkeitsquadrat der H_2-Molekel bei 0° C,
m_{H_2} = Masse der H_2-Molekel,
m, m_1 = Masse der beiden Stoßpartner,
$m = m_1 = 133$ für Cäsium,
$s = 3 \cdot 10^{-8}$ cm,
$p = 32$ mm,
$T = 712^0$ K.

Die Rechnung liefert $Z = 4{,}43 \cdot 10^8$ pro sec. Die Zahl der optisch wirksamen Störungen ist daher etwa 1000 mal so groß wie die gaskinetischen Zusammenstöße. Rechnet man hieraus umgekehrt den gaskinetisch wirksamen Durchmesser der Cäsiumatome aus, so ergibt sich:

$$\sigma_{opt.} = \sqrt{1{,}1 \cdot 10^3} \cdot \sigma_{gask.} = 33\, \sigma_{gask.}$$

Die Störungsempfindlichkeit eines absorbierenden Cäsiumatoms ist also eine außerordentlich große. Noch in Entfernungen von etwa 10^{-6} cm eines Nachbaratoms macht sich eine Störung geltend.

Die Kopplungstheorie von Holstmark, die mit klassischer Rechnung durchgeführt ist, liefert für die Halbwertsbreite den Ausdruck

$$\nu' = \frac{2{,}63 \cdot 10^7 \sqrt{N}}{r_0^{3/2}} \cdot \frac{1}{2\nu_0}.$$

N = Atomzahl pro ccm,
ν' = Halbwertsbreite in Frequenzen,
r_0 = Atomradius.

Benutzen wir wieder die Daten für die größte Dampfdichte $p_0 = 12{,}3$ mm und die höheren Serienglieder mit

$$N = 12{,}3 \cdot 3{,}66 \cdot 10^{16} \text{ pro ccm},$$
$$r_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$
$$\nu_c = \frac{3 \cdot 10^{15}}{3{,}25},$$

so wird

$$\nu' = 527 \cdot 10^{10} \text{ pro sec nach Holtsmark.}$$

Der experimentell gefundene Wert ist

$$\nu' = 12{,}2 \cdot 10^{10} \text{ pro sec.}$$

Der nach der Holtsmarkschen Theorie errechnete Wert der Halbwertsbreite ist also etwa 34 mal so groß wie der experimentell gefundene. Dagegen ergibt sich qualitativ gute Übereinstimmung in der Abhängigkeit von Druck und Ordnungszahl der Linie. Das Experiment liefert annähernd ein Quadratwurzelgesetz und annähernde Konstanz der Linienbreite unabhängig von der Gliednummer bei höherer Ordnungszahl. In dem Holtsmarkschen Ausdruck wird die Breite bei den hohen Seriengliedern ebenfalls konstant, da sich dann das ν_0 im Nenner nur wenig ändert von Linie zu Linie. Bei den niedrigeren Gliedern ist sie entsprechend der kleineren Frequenz größer. Denselben Gang der Breite zeigen auch die experimentell gefundenen Halbwertsbreiten.

Die Theorie von L. Mensing, die auf quantentheoretischer Grundlage beruht unter Berücksichtigung der schnell wechselnden elektrischen Felder des Atoms, jedoch ohne Berücksichtigung der thermischen Agitation der Atome, fordert lineare Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom Dampfdruck und Konstanz der Linienbreite. Lineare Abhängigkeit ist offenbar nicht vorhanden, die Konstanz nur bei den höheren Seriengliedern. Dagegen ergibt die Rechnung von L. Mensing eine Halbwertsbreite, die wenigstens in der Größenordnung mit dem Experiment übereinstimmt. Sie errechnet z. B. für $p = 6{,}72$ mm ($T = 623^0\,K$) eine Halbwertsbreite

$$\nu' = 2.10^{10} \text{ pro sec.}$$

Der Versuch ergibt für $p = 10{,}5$ mm

$$\nu' = 8{,}1 \cdot 10^{10} \text{ pro sec.}$$

3. Die Intensitätsgesetze. Die Größe der Gesamtabsorption $\int_0^\infty n\,k\,d\nu$ einer Absorptionslinie wurde durch graphische Integration der auf Millimeterpapier gezeichneten ($n\,k$, ν)-Kurven ermittelt. Sämtliche

Kurven wurden mit dem Polarplanimeter viermal umfahren. Die Flächen der Dublettkomponenten wurden, soweit sie nicht stark ineinanderflossen, getrennt bestimmt. Völlige Trennung war nur möglich beim 5. und 6. Dublett, nur bei kleinen Drucken auch beim 7. Dublett. Um die bei den verschiedenen Drucken der verarbeiteten 23 Aufnahmen gewonnenen Gesamtabsorptionen miteinander vergleichen zu können, wurden sie sämtlich auf die Dampfdichte $p_0 = 1$ mm reduziert, d. h. mit p_0 dividiert. Die arithmetischen Mittel für sämtliche Aufnahmen mit etwa 115 ausgemessenen Absorptionslinien sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Aus den relativen Absorptionen $\int_0^\infty n\,k\,d\,\nu/p_0$ wurde dann nach klassischer Rechnung die Resonatorenzahl pro Atom bestimmt, $\frac{\Re}{N}$. Dieselbe ergibt sich aus dem Ausdruck

$$\Re = \frac{4\,\nu\,m}{e^2} \int_0^\infty n\,k\,d\,\nu$$

für die Resonatorenzahl und

$N = 3{,}66 \cdot 10^{16}$ = Anzahl Atome pro ccm für $p_0 = 1$ mm.
$m = 9{,}00 \cdot 10^{-28}$ = Elektronenmasse,
$e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. = Elementarladung.

In der Tabelle 6 sind die reziproken Werte $\frac{N}{\Re}$ angegeben.

Der klassischen Resonatorenzahl pro Atom entspricht quantentheoretisch die Zahl der Übergänge pro Sekunde, in unserem Falle vom Grundzustand des Atoms in die entsprechenden p-Bahnen. Für die Über-

Tabelle 6. Gesamtabsorption, Resonatorenzahl pro Atom und Übergangswahrscheinlichkeiten der Cäsium-Hauptserie.

Linie		Gesamtabsorption $\int_0^\infty n\,k\,d\,\nu/p_0$	$\frac{N}{\Re}$	Übergangswahrscheinlichkeit P
5	$1s - 6p$	$103 \cdot 10^3$	$2{,}61 \cdot 10^4$	$17{,}9 \cdot 10^4$
6	$1s - 7p$	60,3	4,35	10,5
7	$1s - 8p$	46,2	5,60	8,06
8	$1s - 9p$	36,0	7,10	6,28
9	$1s - 10p$	26,0	9,76	4,54
10	$1s - 11p$	20,5	12,3	3,58
11	$1s - 12p$	15,7	16,0	2,74
12	$1s - 13p$	12,2	20,5	2,13
13	$1s - 14p$	9,7	25,8	1,69
14	$1s - 15p$	7,6	33,0	1,32

gangswahrscheinlichkeiten gilt bei unserer Definition des Absorptionskoeffizienten nach Voigtscher Schreibweise:

$$P = \frac{4\pi}{cNh} \int_0^\infty n\,k\,dv.$$

Die letzte Zeile der Tabelle 6 enthält dieselben für die verschiedenen Linien der Serie.

Die Fig. 6 zeigt die Intensitätsfolge der einzelnen Serienglieder in graphischer Darstellung. Die Intensitätsabnahme wird mit steigender Gliednummer immer langsamer.

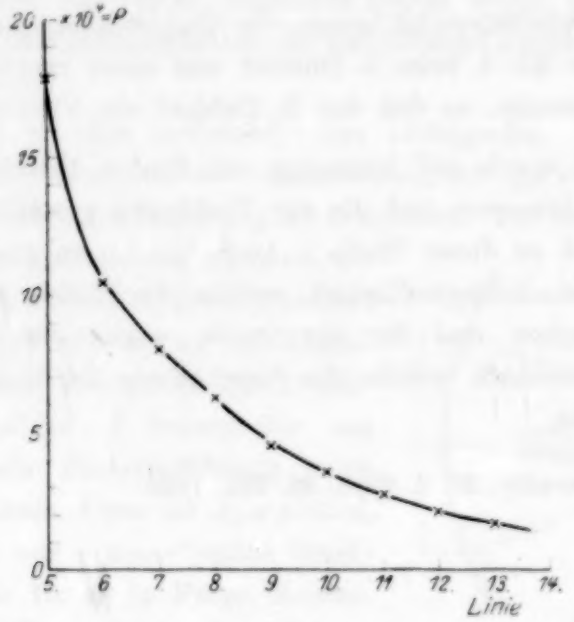


Fig. 6.
Übergangswahrscheinlichkeiten in der Cäsiumhauptserie.

Für die Bestimmung der Komponentenverhältnisse der Dubletts ist die Absorptionsmethode bei hohen Seriengliedern nicht besonders gut geeignet. Einmal verschmelzen die Komponenten immer mehr, da die Abstände rasch kleiner werden und die Methode breite Linien erfordert. Dann sinkt auch das Intensitätsverhältnis sehr stark mit höherer Ordnung, wie die Absorptionskurven zeigen. Immerhin können wenigstens für das 5. und 6. Dublett einigermaßen belegte Werte angegeben werden.

Als Mittel für das Intensitätsverhältnis im 5. Dublett wurde der Wert 5,3 : 1 und im 6. Dublett 10,0 : 1 gefunden. Bei den übrigen höheren Gliedern kann keine Zahlenangabe gemacht werden. Jedenfalls

ist sicher, daß das Verhältnis mit zunehmender Gliednummer immer mehr abnehmen muß. Beim 8. Dublett ist die schwache Komponente noch gut sichtbar, beim 9. Dublett nur noch schwach angedeutet. Selbst bei einem Verhältnis 10 : 1 müßte auch bei starker Überlagerung der beiden Komponenten die schwache Komponente sich viel mehr bemerkbar machen, wenigstens in einer Unsymmetrie der zusammengeflossenen Linien sich äußern. Es ist aber schon oben bemerkt worden, daß gerade bei den höheren Linien, etwa von der 10. Linie ab, gleichzeitig mit dem Verschwinden der schwachen Komponente Symmetrie der Linienform eintritt. Mit diesen Messungen unvereinbar sind die Angaben von Sambursky*, der durch Emissionsbeobachtungen im Kohlebogen einen eigentümlichen Verlauf des Intensitätsverhältnisses der Dublettkomponenten findet mit einem Maximum 25 : 1 beim 5. Dublett und einer raschen Abnahme bei höherer Gliednummer, so daß das 8. Dublett ein Verhältnis 4,5 : 1 hat.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Prof. Füchtbauer begonnen. Für sein stetes Interesse und die zur Verfügung gestellten Mittel danke ich herzlich auch an dieser Stelle. Auch bin ich zu großem Danke verpflichtet der Helmholtzgesellschaft, welche die Mittel gab für den Bau des Spektrographen und für die Optik, sowie der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft, welche die Anschaffung der Quarzflußspatachromate ermöglichte.

* S. Sambursky, ZS. f. Phys. 49, 731, 1928.

Über die wirkliche Abbildung von Nichtselbstleuchtern und ihre Grenzen.

Von **M. Berek** in Wetzlar.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Januar 1929.)

Aus einem von É. Verdet bewiesenen Satze werden die Hauptsätze der Äquivalenzlehre entwickelt. Zu den Einwänden des Herrn H. Siedentopf gegen die Äquivalenzlehre wird Stellung genommen. Experimentelle Beiträge werden in einer späteren Mitteilung behandelt werden.

Die wesentlichen Merkmale der Äquivalenzlehre der optischen Abbildung lassen sich, wie ich im folgenden zeigen werde, in sehr einfacher Weise aus einem Satz herausarbeiten, der anscheinend zuerst von É. Verdet* bewiesen worden ist.

L in Fig. 1 sei eine undurchsichtige Lichtquelle. Ihre Oberfläche wollen wir mit Rücksicht auf die Vereinfachung der späteren Deduktionen auf einer konkaven Kugelfläche liegend annehmen. Die von L ausgehende Strahlung interessiert uns nur insoweit, als sie von einem Flächenstück des Durchmessers ε ausgeht und im Zentrum der Kugelfläche ein kleines Flächenstück des Durchmessers δ beleuchtet; δ denken wir uns beispielsweise als Eintrittsöffnung eines Interferenzapparates. Dann ist $A_\varepsilon = n \sin \alpha_\varepsilon$ die Apertur der von ε ausgehenden Strahlung, soweit sie für δ in Frage kommt. Der Satz von É. Verdet sagt dann aus:

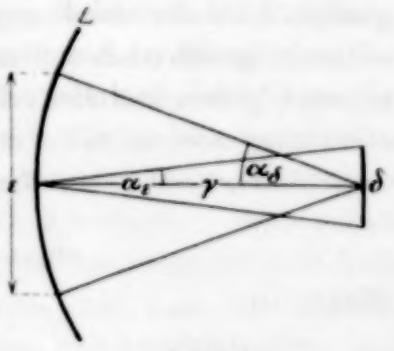


Fig. 1.

Die von der Lichtquelle ausgehende Strahlung verhält sich im Bereich der experimentellen Feststellbarkeit wie vollständig kohärent, solange

$$\varepsilon \ll \frac{\lambda}{A_\varepsilon} \tag{1}$$

bleibt. Das Zeichen $\ll$ bedeutet: „klein gegen". Dieser Satz hat offenbar eine grundsätzliche Bedeutung für alle Interferenzversuche; trotzdem ist er in den Physikdarstellungen der letzten Jahrzehnte kaum zu finden; vielmehr beginnt in diesen die Interferenzlehre mit dem klassischen Kohärenzpostulat: nur die von einem und demselben Erregungszentrum

* É. Verdet, Wellentheorie des Lichtes, deutsch von K. Exner, Bd. I, S. 48—50. Braunschweig 1881—1883.

ausgehende Strahlung ist kohärent. Der Widerspruch zwischen der Aussage dieses Postulats und der des Verdetschen Satzes ist nur ein scheinbarer: das klassische Kohärenzpostulat ist eine absolute Aussage; der Verdetsche Satz beschreibt die Grenze physikalischer Erkenntnismöglichkeit. Wie aus dem Satz ersichtlich, wird diese Grenze durch die endliche Größe der Wellenlänge der Strahlung gezogen. Da die Berücksichtigung der Grenzen physikalischer Erkenntnismöglichkeit in der modernen Physik eine größere Rolle zu spielen scheint als früher, ist es vielleicht kein Zufall, wenn nach jahrzehntelanger Nichtbeachtung jetzt wieder der Verdetsche Satz in einer ganz modernen Darstellung der Physik zur Geltung gekommen ist: M. v. Laue gibt in seiner Darstellung, „Prinzipielles über Kohärenz und Inkohärenz“ *, im Anschluß an Versuche von P. Selenyi und E. Schrödinger einen abermaligen Beweis dieses Satzes.

Nun läßt sich leicht zeigen, daß für die von einem Nichtselbstleuchter ausgehende Strahlung, deren primäre Ursache irgend anderswo zu suchen ist, ein zu (1) äquivalenter Satz gilt. Denken wir uns δ als Teil eines Objektes, so kann, sofern die Beleuchtung der Bedingung (1) genügt, auch die von δ ausgehende Strahlung nur alle Eigenschaften einer vollständig kohärenten Strahlung aufweisen, gleichgültig ob sie im Objekt gebeugt, gebrochen oder reflektiert wird, wenn wir nur etwaige Sekundärstrahlung, wie sie z. B. durch Lumineszenz des Objekts auftreten kann, ausschließen. Mit den Bezeichnungen der Fig. 1 gilt

$$\sin \alpha_\varepsilon = \frac{\delta}{2r}; \quad \sin \alpha_\delta = \frac{\varepsilon}{2r}.$$

Mithin ist

$$\varepsilon A_\varepsilon = \delta A_\delta,$$

und mit Berücksichtigung des Verdetschen Satzes

$$\varepsilon = \delta \frac{A_\delta}{A_\varepsilon} \leqslant \frac{\lambda}{A_\varepsilon},$$

d. h.

$$\delta \leqslant \frac{\lambda}{A_\delta}. \tag{2}$$

Dieser Satz, der zu (1) vollständig äquivalent, ist eine Folge des Satzes (1) und geometrischer Lagebeziehungen. Die von einem solchen Bereich δ eines Nichtselbstleuchters ausgehende Strahlung verhält sich wie kohärent, gleichgültig, woher die Strahlung stammt; nur die Beleuchtungsapertur A_δ ist maßgebend. Auch dieser Satz ist schon

* M. v. Laue, Interferenz und Beugung in Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XVIII, S. 284—286. Leipzig 1928.

bekannt. Lord Rayleigh* hat ihn, allerdings ohne Beweis, an die Spitze seiner Deduktionen gestellt. In früheren Ausführungen** habe ich gezeigt, daß der Satz (2) sich als Spezialfall einer von mir gegebenen ausführlicheren Bedingung darstellt. Für die folgenden Überlegungen reicht aber der Satz (2) vollständig aus, und ich glaube, im Augenblick meiner Sache dadurch besser dienen zu können, wenn ich mich nicht auf meine eigenen Entwicklungen als Grundlage stütze, wiewohl ich an ihrer Richtigkeit festhalte.

Da die von δ ausgehende Strahlung gemäß Satz (2) nicht anders als vollständig kohärent erkannt werden kann, so ist das durch ein optisches System vermittelte Bild von δ auch nicht anders zu erkennen, als wie es durch die Diffraktion einer von δ ausgehenden, vollständig kohärenten Strahlung, soweit sie innerhalb der Apertur A des optischen Systems liegt, beschrieben wird. In der zu δ konjugierten Ebene des Bildraums wird dieses Diffraktionsphänomen b_δ im allgemeinen eine um so größere Kompliziertheit in seiner Intensitätsverteilung aufweisen, je mehr optisch differenziertes Strukturdetail sich innerhalb des Bereichs δ befindet. Aber immer nur kann, wegen der vollständigen Kohärenz der Strahlung, b_δ als Ganzes genommen als eine Darstellung von δ im Sinne einer Zuordnung bewertet werden, nicht aber so, daß auch noch Variationen der Intensität innerhalb von b_δ Elementen von δ bildmäßig zugeordnet werden. Wir können höchstens fragen, ob die Intensitätsverteilung innerhalb b_δ eine Ähnlichkeit zur Objektstruktur innerhalb δ aufweist. Aber gerade diese Frage, die in der Abbeschen Theorie die ausschlaggebende Rolle spielt, vermeidet die Äquivalenzlehre, indem sie statt nach den Ähnlichkeitsbedingungen zwischen Interferenzphänomen und Objektstruktur nach der Möglichkeit einer bildmäßigen Zuordnung zwischen Bild- und Objektdetail fragt. Wir wollen uns nun den Bereich δ so klein vorstellen, daß das zugehörige Diffraktionsphänomen b_δ vollständig unähnlich zu δ ist. δ wird dann durch b_δ sichtbar gemacht, aber nicht aufgelöst. In der zu δ konjugierten Ebene im Bildraum sei dann die ganze Ausdehnung des Diffraktionsphänomens, bis zu verschwindender Intensität gemessen,

$$b_\delta = \lambda\, \psi,$$

wo der Faktor ψ dem Ergebnis der Diffraktion Rechnung trägt. Nehmen wir nun in der Nachbarschaft von δ weitere Elementarbereiche hinzu, die

---

* J. W. Strutt, Scientific Papers, S. 241. Cambridge 1903. Originalabdruck aus Phil. Mag. **42**, 167—195, 1896.

** ZS. f. Phys. **40**, 435 und 447—448, 1926.

einzeln ebenfalls den obigen Voraussetzungen genügen, so läßt sich über das gemeinsame Bild dieser Elementarbereiche so lange grundsätzlich nichts aussagen, als man nicht weiß, ob zwischen den von den Bereichen δ ausgehenden Strahlungen Kohärenzbeziehungen im Bereich der Erkenntnismöglichkeit liegen oder nicht. Nun können wir aber Kohärenzbeziehungen gar nicht anders feststellen als eben durch Prüfung auf Interferenzfähigkeit der Strahlung, d. h. wir müßten, um über den Bildinhalt etwas aussagen zu können, zuvor den Bildinhalt kennen. Der anscheinend tote Punkt wird sofort überwunden, wenn wir den Abstand l je zweier Elementarbereiche δ so groß voraussetzen, daß in der zum Objekt konjugierten Ebene eine Überlagerung der beiden Diffraktionsphänomene nicht eintritt, sondern sie sich höchstens bei verschwindender Intensität berühren. Dann spielen die gegenseitigen Kohärenzbeziehungen der Strahlungen aus den Bereichen δ für die Abbildung keine Rolle mehr. Haben dann Stellen bevorzugter Intensität in je zwei der Diffraktionsphänomene von der gemeinsamen Stelle der Intensität Null die Abstände

$$\left| b_{\delta_1} \right|_{i=i_1}^{i=0} = \lambda\, c_1\, \psi_1 \quad \text{bzw.} \quad \left| b_{\delta_2} \right|_{i=0}^{i=i_2} = \lambda\, c_2\, \psi_2,$$

so ist der Abstand zwischen den Stellen der Intensitätswerte i_1 und i_2:

$$l' = \lambda\, (c_1\, \psi_1 + c_2\, \psi_2). \tag{3}$$

l' definiert das lineare Ausmaß eines Rasterelements im Bilde, das die Grenze der Zuordnungsmöglichkeit zwischen Bild und Objekt und damit auch die wahre Auflösungsgrenze angibt. Innerhalb eines solchen Rasterelements kann zwar das Objektdetail, das innerhalb l liegt, gegebenenfalls noch durch Interferenzen irgendwie zum Ausdruck kommen, es besteht aber für das Detail dieses Interferenzphänomens keine bildmäßige Zuordnungsmöglichkeit.

Da l' irgendwie zu l kommensurabel sein wird, schreiben wir

$$l' = l\, \beta_{l'}, \tag{4}$$

wo $\beta_{l'}$ ein Proportionalitätsfaktor ist, dessen Größe von λ, c, ψ, also von l' abhängt. In demselben Maße, wie l' gegen Null konvergiert, sei es auf Grund von $\lambda \to 0$ oder von $\psi \to 0$, konvergiert $\beta_{l'}$ gegen den Wert der Gaußschen Lateralvergrößerung, und es wird dann für ein aplanatisches System

$$\beta_{l' \to 0} = \beta_0 = \frac{A}{A'}, \tag{4a}$$

wo A die objektseitige, A' die bildseitige numerische Apertur des optischen Systems ist.

Aus (3) und (4) ergibt sich die Bedingung dafür, daß zwei Strukturelemente durch die Diffraktion der Strahlung wirklich im Sinne einer Zuordnungsmöglichkeit abgebildet und aufgelöst werden:

$$l = \lambda \frac{c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2}{\beta_{l'}}.$$

Da sich an der Erkennbarkeit der Auflösung in vielen Fällen nichts ändern wird, wenn sich die Diffraktionsphänomene an Stellen sehr geringer Intensität schon etwas überlagern, so können wir die Bedingung für l noch schärfer schreiben:

$$l = \lambda \frac{c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2}{\beta_{l'}} \varkappa, \tag{5}$$

wo $\varkappa \leqq 1$ ist, aber der genauere Wert jeweils durch physiologische Momente und die Art der Objektstruktur bedingt ist. Das ist der grundlegende Satz der Äquivalenzlehre: Für die Abbildung zweier Strukturelemente, deren Abstand l der Bedingung (5) genügt oder größer ist, sind die Kohärenzbeziehungen der von ihnen ausgehenden Strahlungen belanglos, und diese Objektelemente werden wirklich, d. h. im Sinne einer Zuordnung abgebildet, so daß das Diffraktionsphänomen b_{δ_1} das Bild von δ_1, das von b_{δ_1} getrennt wahrnehmbare Diffraktionsphänomen b_{δ_2} das Bild von δ_2 ist. Die Grenze l, bis zu der sich solche wirklichen Abbildungen realisieren lassen, läßt sich, wie eine nähere Untersuchung zeigt, in günstigen Fällen bis etwa $l = \frac{1}{4}\lambda$ treiben.

Die Beziehung (5) ist auf der Grundlage des Verdetschen Satzes eine Selbstverständlichkeit. Nach der Abbeschen Theorie gibt es eine solche Abbildung von Nichtselbstleuchtern, bei der die Kohärenzverhältnisse der Strahlung belanglos wären, nicht. Offenbar enthält also die Abbesche Theorie Unstimmigkeiten. Diese können aber nicht daher rühren, daß die Abbesche Theorie auf dem Boden des klassischen Kohärenzpostulats erwachsen ist; denn das klassische Kohärenzpostulat steht mit dem Verdetschen Satz, wenigstens im Bereich sichtbarer Strahlung, nicht im Widerspruch, sondern verschärft nur dessen Aussage extrem über die Grenze der Erkenntnismöglichkeit hinaus, indem es statt $\varepsilon < \frac{\lambda}{A_s}$ die schärfere Bedingung $\varepsilon =$ ein Erregungszentrum vorschreibt. Diese Verschärfung aber erfüllt die Verdetsche Bedingung erst recht. Ein Widerspruch ergibt sich erst für sehr kurzwellige Strahlung. Ist die Frequenz $\nu = \frac{2\pi c}{\lambda}$ so groß, daß zur Erfüllung der Verdetschen Bedingung ε

wesentlich kleiner als der Atomdurchmesser gewählt werden müßte, so würde das besagen, daß innerhalb endlicher Aperturen A, auch nicht mehr die von einem einzigen Erregungszentrum ausgehende Strahlung kohärent ist, d. h. ihr keine Wellenfläche zugeordnet werden kann. Eine solche Strahlung, die einerseits einem Elementarprozeß ihren Ursprung verdanken soll, andererseits aber doch nicht als Welle erkannt werden kann, kann man physikalisch nur so beschreiben, daß die Wellenfläche in voneinander unabhängige Teile, in Korpuskularstrahlung, aufgelöst wird. Diese ist so gewissermaßen eine notwendige Folge von unserer Anschauung, daß die Materie diskontinuierliche Struktur besitzen soll und wir den Elementarprozeß in ein Element dieses Diskontinuums, das Atom, verlegen. Für sichtbare Strahlung aber spielen diese Betrachtungen zufolge der Größe der Wellenlänge keine Rolle. Es muß daher die oben genannte falsche Aussage der Abbeschen Theorie noch eine andere Ursache haben. Diese ist darin zu suchen, daß in der Abbeschen Theorie aus ganz speziellen Versuchsbedingungen verallgemeinernde Schlüsse gezogen wurden: Die auf der Grundlage des klassischen Kohärenzpostulats für die Abbildung von Gittern unter parallelstrahliger gerader oder schiefer Beleuchtung erhaltenen Gesetze wurden auf die Abbildung jeder Art von Objekten unter beliebigen Beleuchtungsbedingungen übertragen; man hat zur Gewinnung allgemeiner Gesetze nicht nur sehr spezielle Objekte gewählt, sondern sich außerdem noch in der mathematischen Behandlung von den drei auftretenden Integrationen über Objekt, Objektivapertur und Lichtquelle die letztere ersparen zu können geglaubt, da nach der Ansicht E. Abbes die Benutzung einer größeren Lichtquelle bzw. eines größeren Aperturbereichs in der Beleuchtung nur eine Verwirrung und größere Unähnlichkeit des Bildes zur Folge haben könnte*. Diese Ansicht findet sich auch heute noch in den Darstellungen der Abbildungslehre**. Der erste, der auch die dritte Integration in speziellen Fällen wirklich durchgeführt hat, war M. Wolfke***. Auf das wesentlich Neue in seinen Ergebnissen habe ich bereits anderen Ortes**** hingewiesen.

Bei der Abbildung von Selbstleuchtern interferieren die Diffraktionsphänomene der Strahlungen aus benachbarten Objektbereichen niemals. Soweit hier also eine Analogie besteht zu den durch Erfüllung der Be-

---

* E. Abbe, Ges. Abhandlungen, Bd. I, S. 477. Jena 1904.

** H. Boegehold in Czapski-Eppenstein, Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente, S. 485. Leipzig 1924.

*** M. Wolfke, Ann. d. Phys. (4) **39**, 569—610, 1912; (4) **40**, 194—200, 1913.

**** M. Berek, ZS. f. Phys. **40**, 428, 1926.

dingung (5) für Nichtselbstleuchter charakterisierten Verhältnissen, wird die Redewendung verständlich, das durch (5) bestimmte Objektdetail werde „wie selbstleuchtend" abgebildet. Diese Redewendung gibt aber leicht zu Mißverständnissen Anlaß und wird besser vermieden; denn bei einem Selbstleuchter wird die Diffraktionsfunktion ψ immer aus relativ sehr einfachen Strahlungsgesetzen (z. B. dem Lambertschen Gesetz) bestimmt, bei einem Nichtselbstleuchter aber wird je nach seiner Struktur und den Beleuchtungsbedingungen das Strahlungsgesetz außerordentlich variieren, und dasselbe gilt für ψ. Es ist daher immer präziser zu sagen, daß bei einer durch (5) definierten Nichtselbstleuchterabbildung die Kohärenzverhältnisse belanglos sind. Ich habe in meinen früheren Ausführungen eine solche Abbildung eine „dissonante" genannt, und diese kurze Bezeichnung kann man auch für die vorliegenden Ausführungen als zutreffend erkennen, wenn sie zum Ausdruck bringen soll, daß bei solchen Abbildungen eine Interferenzmöglichkeit in der zum Objekt konjugierten Ebene gar nicht besteht. Mit den vorstehenden Ausführungen findet zugleich die an sich berechtigte Frage von H. Boas*, was man eigentlich unter einer zur Selbstleuchterabbildung äquivalenten Nichtselbstleuchterabbildung verstehen soll, ihre vollständige Beantwortung.

Die Äquivalenzbedingung (5) enthält als Grenzfall die Abbesche Theorie, soweit deren Aussagen nicht im Sinne der Theorie verallgemeinert, sondern auf ihren wirklichen Geltungsbereich eingeschränkt werden: Werden die Diffraktionsfunktionen ψ sehr groß, im Grenzfall unendlich groß — was bei gewissen Objekteigenschaften für streng parallelstrahlige gerade oder schiefe Beleuchtung eintritt — dann gibt es bei endlicher Wellenlänge λ nach (5) kein Objektdetail endlichen Ausmaßes l, für dessen Abbildung die Kohärenzbeziehungen belanglos wären; man sieht dann an Stelle einer wirklichen Abbildung ein Interferenzphänomen, aus dessen Struktur aber auf dem Wege der bildmäßigen Zuordnung eine konforme oder ähnliche Struktur des Objekts im allgemeinen nicht erschlossen werden kann; z. B. zwei einzelne Beugungsmaxima in der hinteren Brennfläche des Objektivs erzeugen als sekundäres Interferenzphänomen („Bild") immer ein Streifensystem (Strichgitter); die Beugungsmaxima brauchen aber durchaus nicht von einem Strichgitter herzurühren. Damit ist das in der Abbeschen Theorie als „Bild" auftretende sekundäre Interferenzphänomen gekennzeichnet. Eine solche „Abbildung" habe ich als konsonant bezeichnet.

---

* H. Boas, ZS. f. Phys. **52**, 291, 1928.

Mit dem Vorstehenden sind wesentliche Grundzüge der Äquivalenzlehre ohne Hypothese entwickelt. Wenn logische Deduktionen zwingend sind, ist mit den vorstehenden Ausführungen zugleich die Richtigkeit der Äquivalenzlehre erwiesen, wie dargetan, daß sie die allgemeinere Darstellung des Abbildungsproblems ist. Diese Feststellung genügt, um die kürzlichen Ausführungen von H. Siedentopf*, in denen die Abbesche Theorie nicht nur als die richtige, sondern sogar als die einzig richtige Darstellung der Abbildung von Nichtselbstleuchtern hingestellt wird, in summa zu kennzeichnen. Trotzdem will ich mir es nicht ersparen, auch im einzelnen auf die Fehler in den Deduktionen von H. Siedentopf, wenigstens soweit es sich um bemerkenswerte Dinge handelt, hinzuweisen.

In der Ableitung des sogenannten „Differenzsatzes" hat H. Siedentopf aus den Veränderungen, welche der in der Abbildung enthaltene Anteil des Dunkelfeldbildes bei Variation der Objektivapertur erfährt, Schlußfolgerungen über Veränderungen in der Äquivalenz gezogen. Er hat dabei ganz außer acht gelassen, daß zur Beurteilung der Frage, ob eine einmal vorhandene Komplementärität von Selbstleuchter- und Nichtselbstleuchterbild bei Variation der Objektivapertur bestehen bleibt oder verloren geht, nicht entscheidend ist, wie sich der Anteil des Dunkelfeldbildes ändert, sondern die Frage, wie das Selbstleuchterbild sich gegenüber dem Nichtselbstleuchterbild, d. h. gegenüber der Summe von Hellfeld- und Dunkelfeldbild verändert. Dieses zu beantworten, worauf es allein ankommt, reichen die Ausführungen von H. Siedentopf nicht aus; aber der Äquivalenzsatz von M. v. Laue gibt hierauf die vollständige Antwort. Da in der Beweisführung dieses Äquivalenzsatzes die Größe der Objektivapertur keine Rolle spielt, so bleibt die Komplementärität der Bilder, wenn einmal durch die Gleichmäßigkeit der Hohlraumstrahlung erreicht, von jeder Variation der Objektivapertur unabhängig, d. h. Selbstleuchterbild S, Nichtselbstleuchterbild mit dem Hellfeldanteil N_H und dem Dunkelfeldanteil N_D ändern sich dann bei einer Variation der Objektivapertur so, daß

$$\Delta S \text{ komplementär } \Delta N_H + N_D$$

bleibt. Wäre der Differenzsatz von H. Siedentopf richtig, so würde man ein in einer gleichmäßig temperierten Hohlraumstrahlung befindliches, aber nicht erkennbares Objekt dadurch sichtbar machen können, daß man die Objektivapertur vermindert.

---

* H. Siedentopf, ZS. f. Phys. **50**, 297—309, 1928.

Die Untersuchungen von L. Mandelstam mißdeutet H. Siedentopf: Die Ausführungen von L. Mandelstam sind nicht so zu bewerten, daß sie nur für grobes Detail die Berechtigung von Äquivalenzbetrachtungen erweisen, sondern vielmehr so, daß solche Betrachtungen für grobes Detail sicher richtig sind. Die Schlußfolgerungen für feineres Detail hat L. Mandelstam gar nicht gezogen, weil die besondere Art seiner Behandlung des Problems hier auf große mathematische Schwierigkeiten stieß.

Bei der Frage nach dem Auflösungsvermögen unterscheidet H. Siedentopf ein Gittergesetz, das eine unmittelbare Folge der Abbeschen Theorie ist, sowie ein Punktgesetz. Man findet aber nirgends, weder in den Ausführungen von H. Siedentopf selbst*, noch in den Darstellungen, welche seine Ausführungen übernommen haben**, eine Angabe darüber, was eigentlich „Gittergesetz" und „Punktgesetz" bedeuten sollen. Gilt das Gittergesetz nur für einfache Strichgitter oder auch für mehrfache Strichgitter, vielleicht auch für Punktgitter oder allgemein für periodische Strukturen? Und gilt andererseits das Punktgesetz etwa nur für kolloidale Teilchen oder auch für andere Gebilde? Solange H. Siedentopf sich hier nicht präzise äußert, hat er den Vorzug, immer Recht behalten zu können. Letzten Endes hat er aber doch Unrecht; denn wenn er an der Richtigkeit der Abbeschen Lehre festhält, muß er grundsätzlich die Deutung jeder Nichtselbstleuchterabbildung als Ergebnis einer Diffraktion der Strahlung an der Öffnungsblende des Objektivs ablehnen***. Es ist aber evident, daß in seinem Punktgesetz der Faktor 1,22 ausschließlich dieser Diffraktion seinen Ursprung verdankt. Sein Punktgesetz ist also schon ein der Äquivalenzlehre eigentümliches Gesetz, wenn auch ein sehr spezielles; denn der Faktor 1,22 kommt nicht einmal für kolloidale Teilchen allgemein in Frage.

Die Äquivalenzlehre sagt über das Auflösungsvermögen folgendes aus: Die Beziehung (5) gibt allgemein zugleich die Auflösungsgrenze für wirkliche Abbildungen, wie sie uns in dissonanten Abbildungen vorliegen. Ein Unterschied zwischen Hellfeld und Dunkelfeld besteht hier nicht. Es spielt also nach der Äquivalenzlehre nicht die ausschlaggebende Rolle, ob das Objekt ein Gitter oder ein Punkt oder sonst etwas ist, sondern lediglich, ob die Abbildung des Objekts eine wirkliche ist oder ob es sich um ein sekundäres Interferenzphänomen handelt. Im letzteren Falle, also für konsonante „Abbildungen" läßt sich nach

* H. Siedentopf, Kolloid-ZS. **37**, 329, 1925.

** Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. II, S. 903. Braunschweig 1926.

*** Vgl. das erste Zitat am Schlusse dieser Abhandlung.

der Äquivalenzlehre in Wahrheit nichts über die Auflösbarkeit von Objektdetail aussagen. Ich habe daher schon früher die in der Abbeschen Theorie auftretenden Formeln für die Auflösungsgrenze, übrigens ganz im Sinne E. Abbes selbst, nur als „Ähnlichkeitsbedingungen" bezeichnet: auf meinem heutigen Standpunkt muß ich aber auch noch diese Konzession verweigern; denn, wie schon oben erläutert, sind die Abbeschen Formeln wie auch das Siedentopfsche Gittergesetz lediglich der Ausdruck dafür, daß eine im Objekt bestehende, aber nicht näher zu präzisierende Ursache eine im sekundären Interferenzphänomen gerade noch erkennbare Wirkung hat.

Da die Äquivalenzlehre nur für wirkliche Abbildungen gleiches Auflösungsvermögen im Hellfeld und Dunkelfeld fordert, so ist mit den Photographien von H. Siedentopf, welche die Darstellung der amphipleura pellucida betreffen, kein experimenteller Beweis für die Unrichtigkeit der Äquivalenzlehre zu erbringen; denn laut den Angaben von H. Siedentopf über die Wahl der Beleuchtungsbedingungen ist die reproduzierte „Abbildung" im Hellfeld sicher eine konsonante. Ich kann mich daher vorerst hier mit diesem Hinweis und zugleich mit dem Hinweis auf die Erläuterungen von H. Boas hierzu begnügen.

In seiner Kritik, welche die von mir mitgeteilte Beobachtung an Diplokokken betrifft, hat H. Siedentopf den Sachverhalt entstellt wiedergegeben. Wohl habe ich in meiner Mitteilung die Bummschen Messungen erwähnt, um über die Größenordnung der in Frage kommenden Gebilde zu orientieren. Ich habe aber, wie nachzulesen ist* und worauf allein meine weiteren Schlüsse basieren, wörtlich hinzugefügt: „Die größeren Gonokokken sind in einem Präparat stets in weit überwiegender Mehrzahl vorhanden, weil diese Wachstumsphase im Gegensatz zu den übrigen Teilungs- und Wachstumsphasen weitaus am längsten innegehalten wird". Meine weiteren Ausführungen beziehen sich dann, wie aus den Rechnungen zu erkennen ist, ausschließlich auf den Höchstwert der in Frage kommenden Ausmaße, und ich muß hinzufügen, daß die Folgerungen aus der Abbeschen Theorie mit den Beobachtungen auch dann noch im Widerspruch stehen würden, selbst wenn der von mir angenommene Höchstwert noch um 50% überschritten würde. In diesem Zusammenhange möchte ich zu der von H. Boas aufgeworfenen Frage Stellung nehmen, ob es überhaupt möglich ist, durch irgend ein Experiment zwischen Abbescher Theorie und Äquivalenzlehre zu entscheiden. Ich

* M. Berek, Zentral-Ztg. f. Opt. u. Mech. **45**, 144, 1924.

glaube, diese Frage läßt sich vollständig beantworten: Würde die Abbesche Theorie weiter nichts darstellen als konsequente Folgerungen aus dem klassischen Kohärenzpostulat, so würde sich allerdings kein Experiment ersinnen lassen, das der Abbeschen Theorie widerspricht; denn das klassische Kohärenzpostulat steht mit dem Verdetschen Satz nicht im Widerspruch, sondern überschreitet nur die Grenzen unserer Erkenntnismöglichkeit. Aber die Abbesche Theorie fußt außerdem auf einer Hypothese, nämlich, wie schon oben ausgeführt wurde, auf einer unzulässigen Verallgemeinerung, und da deren Aussagen unter anderem auch den Abbildungsinhalt betreffen, so ist die Möglichkeit des experimentellen Entscheids tatsächlich gegeben; ich werde in einer späteren Mitteilung hierzu weitere Illustrationen bringen.

Es ist mir durchaus verständlich, wenn die Schule von E. Abbe auch heute bemüht ist, die Lehre ihres Meisters in jeder Beziehung zur Geltung zu bringen. Aber wenn E. Abbe zwar die Äquivalenzlehre abgelehnt hat, so sollte seine Schule doch nicht vergessen, daß sie sich heute der Äquivalenzlehre gegenüber durchaus in einer anderen Stellung befindet als seinerzeit ihr Meister. Damals stand im wesentlichen Hypothese gegen Hypothese. Trotzdem hat E. Abbe den in der rudimentären Schale keimenden wahren Kern sehr wohl bemerkt und herausgeschält; denn wiewohl er gegenüber den Ausführungen von R. Altmann und H. Helmholtz erklärt*, „daß bei der Abbildung von Objekten mittels durchfallender oder reflektierter Strahlen eine Öffnungsbeugung, d. h. eine von der Begrenzung der einfallenden Strahlenkegel als solcher abhängige Diffraktionswirkung, überhaupt nicht eintreten kann, daß eine solche vielmehr prinzipiell auf den Fall selbstleuchtender Objekte beschränkt ist", fügt er im übernächsten Satz mit Bezug auf die Helmholtzsche Theorie hinzu:

„Nichtsdestoweniger glaube ich aber dem ihr gebührenden Respekt einen besseren Tribut zu zollen, als eine blinde Annahme zu tun vermöchte: es wird sich zeigen, daß in ihrer besonnenen und folgerichtigen Deduktion kräftige Stützen für den Aufbau einer umfassenderen Theorie der Bilderzeugung zu finden sind."

E. Abbe hat hiermit aufs trefflichste gekennzeichnet, was die Äquivalenzlehre heute wirklich ist.

* E. Abbe, Ges. Abhandlungen, Bd. I, S. 293. Jena 1904.

Der photoelektrische Effekt bei Zustandsänderungen der Kathode.

Von **Alexander Goetz** (Göttingen) in Pasadena, Californien.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928.)

Es wird der photoelektrische Effekt des geschmolzenen Zinns und zwei seiner allotropen Modifikationen (β- und γ-Zinn) unter dem speziellen Gesichtspunkt untersucht, ob der Photoeffekt auch bei der Zustandsänderung der Kathode dem glühelektrischen analog ist. Es wird eine Apparatur beschrieben, welche gestattet, mittels Temperaturmessung in der Kathode den thermischen Verlauf der Phasenänderung gleichzeitig mit dem elektrometrisch bestimmten Photoeffekt zu messen. Die Messung der Emission wurde mit einem Hoffmannelektrometer vorgenommen, dessen Empfindlichkeit bis auf 10^{-18} Coul/sec gebracht werden konnte. Es wurde in dem Temperaturintervall von 50 bis 550° C und im Wellenlängenbereich von 2300 bis 2900 Å gemessen. Es wurde gefunden, daß die Photoemission temperaturunabhängig ist, solange keine Phasenänderung auftritt. Dagegen bewirkt eine Phasenänderung eine Änderung sowohl der Intensität als auch der Grenzwellenlänge in dem Sinne, daß die dichtere Phase im Einklang mit dem glühelektrischen Effekt und der Schottkyschen Theorie eine größere Austrittsarbeit besitzt als die weniger dichte. Als Grenzwellenlängen wurden gefunden für flüssiges Zinn 2925 $\pm$ 10 Å, für hexagonales (γ-) Zinn 2820 $\pm$ 10 Å und für tetragonales (β-) Zinn 2740 $\pm$ 10 Å. An Hand der photoelektrischen Schmelzkurve wird gezeigt, daß die hexagonale Modifikation des Zinns unterhalb 200 $\pm$ 2° unstabil wird und daß die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr gering ist, woraus die bestehende Diskrepanz zwischen den metallographischen Angaben erklärt wird. Der Verlauf der Umwandlung kann photoelektrisch verfolgt werden, aus welcher Tatsache ein Kriterium für die Gasfreiheit der Kathode entwickelt wird. Es zeigt sich, daß die Emission für kürzere Wellenlängen einem Exponentialgesetz folgt, welches die Trennung zweier Konstanten erlaubt, von denen eine das optische Absorptionsvermögen der Oberfläche und das photoelektrische Quantenäquivalent enthält. Es ist wahrscheinlich, daß das Quantenäquivalent sich mit der Phase ändert, so daß die dichtere Phase das (von der Austrittsarbeit nicht direkt abhängige) größere Quantenäquivalent besitzt.

Einleitung.

In früheren Arbeiten* haben S. Seiliger und der Verfasser untersucht, welche Veränderungen bei der glühelektrischen Elektronenemission auftreten, sobald das Kathodenmaterial eine Zustandsänderung erleidet, d. h. in eine andere allotrope Modifikation übergeht oder schmilzt. Die hierbei auftretenden Änderungen, wie sie beim Schmelzpunkt von Kupfer,

* A Goetz, Phys. ZS. **24**, 377, 1923; **26**, 206, 1925. S. Seiliger, Diss. Berlin, 1926; ZS. f. Phys. **38**, 443, 1926. A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 329, 1927; **43**, 531, 1927.

Silber und Gold sowie bei den ferromagnetischen Metallen (letztere noch nicht veröffentlicht) auftreten, können unter Zugrundelegung des Richardsonschen Gesetzes

$$J = A \cdot T^{1/2} \cdot e^{-\frac{b}{T}} \qquad (1)$$

so beschrieben werden, daß für die Austrittsarbeit b für die flüssige Phase stets ein beträchtlich kleinerer Wert gefunden wurde, daß aber die hierdurch zu erwartende Steigerung des Emissionsstroms fast ganz durch eine gleichzeitige Verringerung der Konstante A kompensiert wurde. Du Bridge* konnte nun kürzlich feststellen, daß für alle diese Messungen (ebenso wie für die Emissionsmessungen bei Änderung der Gashäute oder sonstiger monomolekularer Schichten) die Konstante A des Emissionsgesetzes stets in logarithmischer Abhängigkeit von b wächst, und daß der theoretische Wert von $A = 60{,}2$ Amp./cm^2 immer nur dann erreicht wird, wenn der Wert der Austrittsarbeit sich zwischen 4 und 4,5 Volt bewegt. Lediglich die Neigung der Geraden [$\log A = f(b)$] war für verschiedene Materialien verschieden, am kleinsten für Oxydkathoden und am größten für flüssige Metalle.

Nun sind sowohl nach der klassischen Theorie der Metallelektronen wie nach derjenigen Sommerfelds und seiner Mitarbeiter Photoeffekt und Richardsoneffekt bis auf den Mechanismus der Auslösung dasselbe, d. h. beide müssen durch dieselben Konstanten beschrieben werden können. Dies ist denn auch durch die Arbeiten von Suhrmann**, Du Bridge*** und Warner**** an Platin und Wolfram bestätigt worden. Es erschien deshalb von Interesse und Wichtigkeit, festzustellen, wie die photoelektrische Emission bei der Zustandsänderung der Kathode verläuft, ob hier ein analoges Verhalten zur Änderung der Austrittsarbeit des glühelektrischen Effekts besteht und vor allem, ob auch hier eine Emissionskompensation durch Änderung einer bisher noch nicht näher definierten photoelektrischen Konstante auftritt, die dem A von Gleichung (1) entsprechen würde.

Vorarbeiten.

An Untersuchungen dieser Art mit modernen Hilfsmitteln ist bisher nichts veröffentlicht, was zur Klärung des Problems beitragen könnte.

---

* L. A. Du Bridge, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 788, 1928.
** R. Suhrmann, ZS. f. techn. Phys. **4**, 304, 1923; ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925.
*** L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **29**, 451, 1927; **31**, 236, 1928.
**** A. H. Warner, Phys. Rev. **33**, Nr. 2, 1929.

Zum erstenmal überhaupt ist der Photoeffekt am Schmelzpunkt von Dember* an Natrium und Kalium und einer Legierung aus beiden Metallen gemessen worden. Die Versuche wurden an Zellen nach Elster und Geitel vorgenommen, und zwar so, daß eine Zelle auf Zimmertemperatur gehalten, während die zweite über ein Temperaturintervall erwärmt wurde, in dem der Schmelzpunkt lag. Fig. 1 zeigt das Ergebnis. Die Ordinate gibt das Emissionsverhältnis in willkürlichen Einheiten, die Abszisse die Temperatur der eigentlichen Versuchszelle. Die Kurve mit ○ ist für Na, die mit ⊙ für K. Die entsprechenden Schmelzpunkte 95,6 und 63,5° zeigen besonders im ersten Falle keine korrespondierende Änderung der Emission. Dafür ist aber bei Natrium auffällig, daß etwa

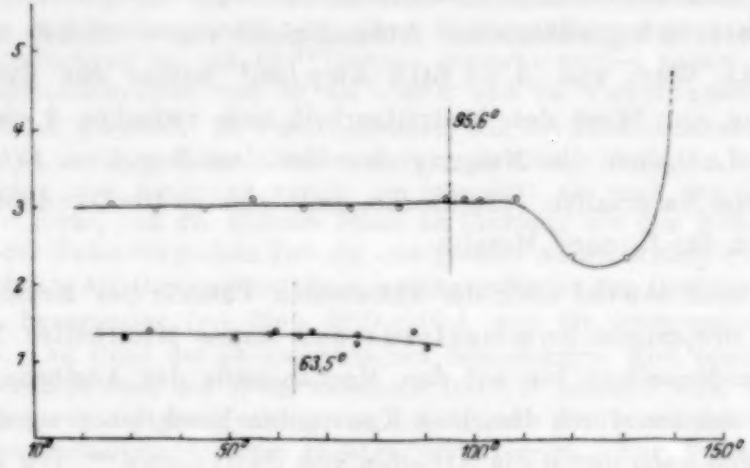


Fig. 1.

15° oberhalb des Schmelzpunktes eine plötzliche Senkung der Emission auftritt, die sich später umkehrt. Nach Dember ist dieser Anstieg auf die beginnende elektrische Leitfähigkeit des Glases der Zelle zurückzuführen, die Senkung auf die größere Reflexionsfähigkeit der Kathodenoberfläche nach erfolgtem Schmelzen. Es bleibt aber befremdend, daß diese „Klärung" der Oberfläche erst 15° über dem Schmelzpunkt auftritt, eine Tatsache, die damit erklärt werden könnte, daß die Temperaturen nicht fehlerfrei bestimmt wurden, d. h. daß die beim Schmelzen der Kathode auftretende Wärmetönung infolge zu großer Wärmekapazität des Ofens usw. nicht mitgemessen werden konnte. Für den Fall, daß die Wärmekapazität der Kathode klein gegenüber der Zelle ist, würde bei Temperaturanstieg keine Verzögerung desselben durch den Schmelzprozeß beobachtet werden, so daß bei Beendigung des Schmelzens die Temperatur

* H. Dember, Ann. d. Phys. **23**, 975, 1907.

der Zellenwände leicht 15 bis 20° höher sein kann, eine Erfahrung, die auch bei dieser Untersuchung gemacht wurde (siehe unten). Daß die starke Abnahme der Emission tatsächlich während des Schmelzens stattgefunden hat, wird dadurch noch wahrscheinlicher, daß die Anordnung Dembers nicht erlaubte, die Temperatur direkt in der Kathode zu messen. Außerdem ist der zeitliche Verlauf der Erhitzung oder Abkühlung offenbar nicht gemessen worden. Auch seine Kurve für Kalium (Fig. 1) zeigt eine kontinuierliche Abnahme in dem kleinen Intervall oberhalb des Schmelzpunktes. Die aus den Resultaten gezogene Folgerung Dembers, daß lediglich das gesteigerte Reflexionsvermögen der geschmolzenen Metallfläche die Verringerung verursacht habe und nicht auch die Grenzwellenlänge eine Änderung erfahre, konnte nicht bewiesen werden, da die Messungen ohne monochromatische Zerlegung vorgenommen wurden.

Eine weitere Komplikation bei dieser Untersuchung ist zweifellos der hohe Dampfdruck der Alkalimetalle am Schmelzpunkt, der die Emission wahrscheinlich in derselben Weise, nur in höherem Maße beeinflussen wird wie die glühelektrischen Messungen des Verfassers* an Silber.

Diese letztgenannte Schwierigkeit haben Pohl und Gudden** und kürzlich Roller*** bei der Untersuchung am Schmelzpunkt des Quecksilbers umgangen, allerdings auch ohne positive Resultate zu erhalten.

Schließlich ist von Cardwell eine kombinierte Messung des photo- und glühelektrischen Effekts an den Umwandlungspunkten (A_2 und A_3) des reinen Eisens, d. h. beim Übergang des raumzentrierten Gitters in das flächenzentrierte, veröffentlicht worden**** mit dem Resultat, daß die Umwandlung von einer starken Diskontinuität der Emission begleitet ist. Leider ist aber auch in dieser Arbeit keine Bestimmung der roten Grenze für γ-Eisen enthalten, um feststellen zu können, ob die Emissionsänderung sich lediglich auf die optische Oberflächenänderung zurückführen läßt.

Das Material.

Für die vorliegende Untersuchung mußte ein Metall gewählt werden, das folgenden Bedingungen genügt:

1. Das Metall muß rein dargestellt werden können.

2. Sein Schmelzpunkt muß so hoch liegen, daß die Lebensdauer einer adsorbierten Gasschicht kurz ist, so daß eine Verschleierung der

* A. Goetz, l. c.

** R. Pohl und B. Gudden, nicht veröffentlicht. Auf Grund persönlicher Mitteilung.

*** D. E. Roller, Thesis. Cal. Inst. of Technology 1928.

**** A. B. Cardwell, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 439, 1928.

Oberfläche bei den möglichen Vorsichtsmaßregeln unwahrscheinlich gemacht werden kann*.

3. Der Schmelzpunkt muß aber niedrig genug liegen, daß die photoelektrische Emission für die flüssige Phase über ein genügend großes Temperaturintervall gemessen werden kann, um aus der Temperaturunabhängigkeit der Emission auf die Gasfreiheit der Oberfläche schließen zu können, ohne durch beginnende Glühelektronenemission gestört zu werden.

4. Der Dampfdruck des geschmolzenen Metalls muß so klein als möglich sein, einerseits um die erwähnten Störungen der Emission zu vermeiden, andererseits um keine Veränderung der Zellenkapazität oder Zerstörung der Isolation im Zelleninnern durch Kondensatbildung hervorzurufen.

Das einzige Metall im ganzen periodischen System, das allen diesen Anforderungen genügt, ist Zinn. Sein Schmelzpunkt liegt bei 232° C, so daß sein Dampfdruck bis in das Gebiet der glühelektrischen Emission vernachlässigbar klein ist. Auch kann es ohne besondere Schwierigkeiten in der erforderlichen Reinheit erhalten werden. Außerdem hat Zinn drei allotrope Modifikationen, von denen zwei — β- und γ-Zinn — der Untersuchung leicht zugänglich sind.

α- (graues) Zinn würde wegen seines Diamantgitters besonders interessant bei einer Bestimmung der Austrittsarbeit sein, scheidet aber wegen seines niedrigen Umwandlungspunktes und seiner geringen Umwandlungsgeschwindigkeit aus. Oberhalb 18° C ist die β-Form stabil, das bekannte weiße Zinn, das nach Polanyi und Schmid** ein orthotetragonales Gitter besitzt mit den Längen $a = 5{,}83$ Å, $c = 3{,}16$ Å.

Außerdem existiert noch eine dritte Modifikation — γ-Zinn —, deren Umwandlungspunkt sehr umstritten ist. Während manche Autoren seine Existenz überhaupt bezweifelten, wird der Umwandlungspunkt angegeben: von Tammann*** bei 203°, von Cohen und Goldschmidt**** bei 170

---

* Diese Bedingung erscheint von prinzipieller Wichtigkeit und scheint der Grund zu sein, daß die versuchten Messungen an Hg resultatlos verliefen, da nämlich beim Schmelzpunkt des Quecksilbers die „Lebensdauer" der Gasmoleküle zwar immer noch bedeutend kleiner ist als bei der Temperatur der Gasfalle (— 182°), deren absolute Größe aber die Diffusion in die Gasfalle so langsam macht, daß die normalerweise zur Verfügung stehenden Zeiträume nicht zur Reinigung mehr ausreichen.

** M. Polanyi und E. Schmid, Die Naturwissensch. **11**, 256, 1923.

*** G. Tammann, Ann. d. Phys. (4) **10**, 647, 1903.

**** E. Cohen und W. Goldschmidt, ZS. f. phys. Chem. **50**, 225, 1905.

und 195°, von Werigin bei 175 und 161°, von Smits und de Leeuw* bei 202,8°, von von Simson** als untere Grenze etwa 100° C und schließlich in der jüngsten Arbeit von Smits und Spuyman bei 200,3° C***. Diese „rhombische" Formation des Zinns ist brüchig und ist bei mehr als 2 %igem Hg-Zusatz auch bei Zimmertemperatur stabil. Von Simson** hat festgestellt, daß γ-Zinn ein hexagonales Gitter hat mit den (extrapolierten) Längen $a = 3{,}18$ Å, $\frac{c}{a} = 0{,}94$ Å. Die hexagonale Packung ist weniger dicht als die tetragonale, da die Dichte bei 190° C 7,19, die des γ-Zinns nach Cohen und Goldschmidt**** zwischen 6,52 und 6,57 liegt.

Die optischen Konstanten von Zinn sind von drei Autoren bestimmt worden. Erochin† hat das Reflexionsvermögen von festem Zinn von 7000 bis 2700 Å gemessen. Hier war die spiegelnde Oberfläche durch Aufgießen auf Spiegelglas hergestellt worden. Leider geht diese Messung kaum in den photoelektrisch interessanten Bereich. Hier sind Reflexionsmessungen von Hulburt†† an einer durch Kathodenzerstäubung hergestellten Zinnoberfläche angestellt worden, doch war dieser Spiegel aber nach der Angabe des Autors nicht frei von Oxyd, weshalb seine Werte viel zu klein sein dürften. An einer flüssigen Zinnoberfläche sind sie von Kent††† angestellt worden. Alle Messungen sind in Fig. 2 dargestellt. R_1 ist die Kurve von Erochin, A_1 die dazugehörige Absorptionskurve, R_2 die Reflexionskurve an flüssigem

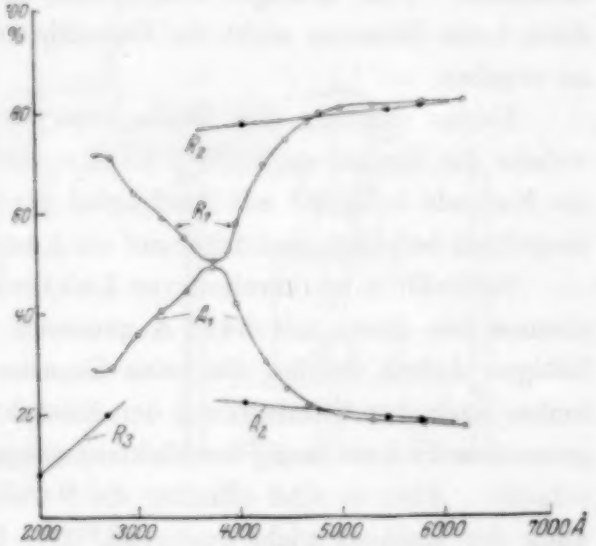


Fig. 2.

* A. Smits und H. L. de Leeuw, Versl. Amsterdam **21**, 661, 1912.
** C. von Simson, ZS. f. phys. Chem. **109**, 183, 1924.
*** A. Smits und J. Spuyman, Versl. Amsterdam **23**, 687, 1921; **29**, 327, 1921.
**** E. Cohen und W. Goldschmidt, ZS. f. phys. Chem. **50**, 225, 1905.
† P. Erochin, Ann. d. Phys. **39**, 213, 1912.
†† E. O. Hulburt, Astrophys. Journ. **42**, 205, 1915.
††† C. V. Kent, Phys. Rev. **14**, 159, 1919.

Zinn nach Kent, A_2 die Absorptionskurve hierzu und R_3 die Messung an zerstäubtem Zinn nach Hulburt. Man sieht, daß das scharfe Minimum der Reflexion bei etwa 4000 Å nur für das feste Zinn gilt, nicht für das flüssige, daß ferner keine sehr wesentliche Änderung der Reflexion in dem Bereich zwischen 2000 und 3000 Å eintritt, wenn man annimmt, daß die Hulburtschen Angaben nur subtraktiv durch Oxydbelag verringert sind. Eine geradlinige Extrapolation von R_2 würde für flüssiges Zinn zwischen 2000 und 3000 Å ziemlich dieselben Werte ergeben wie für festes Zinn. Generell zeigen die Kurven, daß Zinn auch im kurzwelligen Ultraviolett ein vorzüglicher Reflektor ist, d. h. daß der zu erwartende photoelektrische Effekt klein ist.

Der Photoeffekt an Zinn selbst ist zuerst von Richardson und Compton* gemessen worden, die Grenzwellenlänge wurde zu 3620 Å bestimmt. Vom heutigen Standpunkt der Vakuumtechnik scheint aber diese frühe Messung nicht die Garantie völliger Gasfreiheit der Kathode zu ergeben.

Ferner existiert eine Beobachtung von Hamer** aus jüngerer Zeit, welche die Grenze zu 3185 ∓ 55 Å angibt. Doch wird in dieser Arbeit die Kathode lediglich mit Sandpapier gereinigt und dann in der Zelle mit Siegellack befestigt, und daher auf ein Ausheizen von vornherein verzichtet.

Schließlich ist kürzlich von Lukirsky und Prileżaev*** die rote Grenze des Zinns mit 3411 Å gemessen worden. In dieser sehr sorgfältigen Arbeit werden die roten Grenzen aus den Maximalgeschwindigkeiten nach der Eliminierung der Kontaktpotentiale bestimmt, wobei die geometrische Anordnung der Elektroden eine sehr zuverlässige Bestimmung erlaubt. Aber es sind offenbar die Vorsichtsmaßregeln für die Gasreinigung der Kathode nicht genügend****. So ist es vielleicht zu erklären, daß die gemessenen Grenzwellenlängen für alle Metalle weit größer sind als die anderer Autoren, z. B. ist der für Platin gefundene Wert 3018 Å $=$ 4,09 Volt, während der von Du Bridge† in seinen Präzisionsbestimmungen gefundene Wert für eine wirklich reine Oberfläche 1962 Å $=$ 6,30 Volt ist, und er experimentell nachweisen konnte, daß niedrigere Werte der Austrittsarbeit auf Gasgehalt schließen lassen.

---

* O. W. Richardson und K. T. Compton, Phil. Mag. **24**, 576, 1912.

** R. Hamer, Journ. Amer. Opt. Soc. **9**, 251, 1924; Phys. Rev. **20**, 198, 1922.

*** P. Lukirsky und S. Prileżaev, ZS. f. Phys. **49**, 236, 1928.

**** Es wird nur erwähnt, daß die Kathodenkugel an der Oberfläche gereinigt und dann sogleich in das Vakuum gesetzt worden sei, wo offenbar nicht ausgeheizt wurde und außerdem die Zelle durch einen gekitteten Schliff gedichtet war.

† L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **29**, 451, 1927; **31**, 236, 1928.

Die Apparatur.

a) Die Zelle. Aus dieser kritischen Durchsicht früherer Arbeiten geht hervor, daß alle nur möglichen Vorsichtsmaßregeln beim Bau der Apparatur und insbesondere der Konstruktion der Zelle beobachtet werden müssen, um zuverlässige Resultate zu erhalten; d. h. also: keine Kittstellen; Möglichkeit, auf mechanischem, chemischem Wege und durch Ausheizen die Oberfläche der Kathode immer wieder zu reinigen: Anordnung, die Temperatur der Kathode in ihr selbst zu bestimmen und schließlich durch

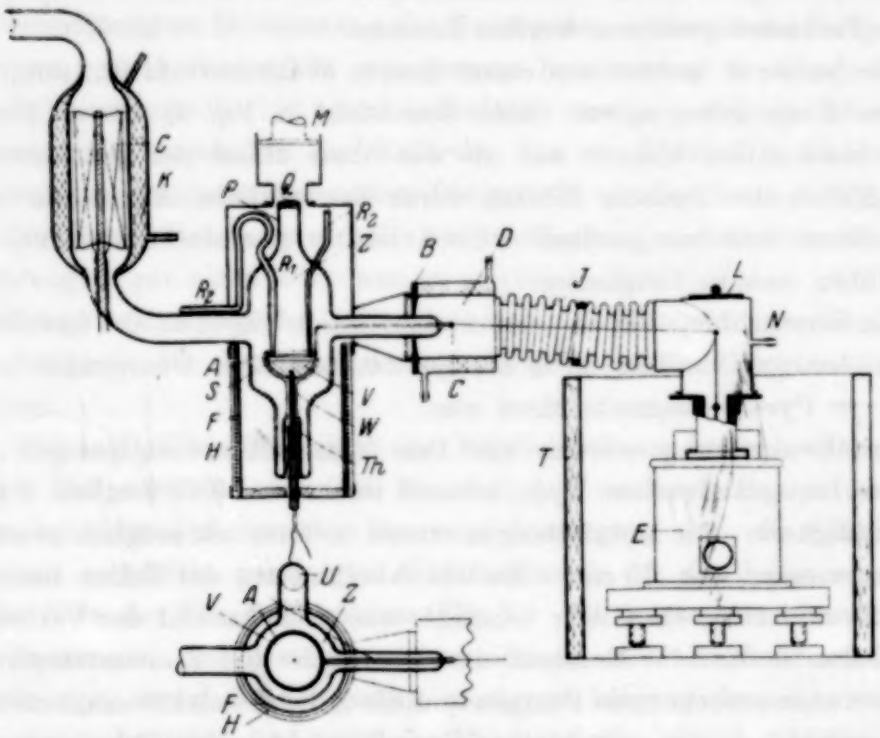


Fig. 3.

Anordnung der Elektroden den photoelektrischen Rückstrom von der Anode auf ein Minimum herabzusetzen.

Die Konstruktion der Zelle *Z* ist in Fig. 3 skizziert. Als Material ist Pyrexglas gewählt, das ein Ausheizen bis auf etwa 550° C gestattet. Die Kathode besteht aus einer Glasschale *V*, in welche ein Wolframstab *W* hineinragt. Die Glasschale dient zur Aufnahme des Zinns, ihre Form erlaubt eine Ausdehnung des Metalls, ohne die Wände zu sprengen. Der Wolframstab *W* ist in den aus G 702 P-Glas* bestehenden Halter vakuumdicht eingeschmolzen und an seinem an der Außenseite befind-

* „Nonex"-Glas (Corning Glass Company).

lichen Ende mit der Lötstelle eines Platin-Platinrhodium-Thermoelements *Th* verschweißt. Auf diese Weise war es möglich, mit ziemlich großer Genauigkeit (1 bis 2°) die Temperatur der Kathode selbst zu bestimmen und doch ohne jede Kittung auszukommen. Zinn bildet bei den in Betracht kommenden Temperaturen keine Legierung mit Wolfram, so daß eine Verunreinigung der Kathode hierdurch nicht zu befürchten ist. Dagegen ist die Leitfähigkeit des Wolframstabes und die Wärmekapazität der Kathode so viel größer als die in engem thermischen Kontakt befindliche Umgebung, daß die Wärmetönungen der Schmelzkurve mit nur kleinen Verlusten gemessen werden konnten.

Die Anode *A* bestand aus einem dünnen Wolframdraht (0,2 mm), der zu einem Kreis gebogen war (siehe Draufsicht in Fig. 3), dessen Durchmesser etwa 2 mm kleiner war als der obere Rand der Schale. Die beiden Enden des Drahtes führten durch das seitliche Ansatzrohr nach außen. Diese Anordnung erlaubte, die Anode durch einfache Stromheizung auszuglühen zwecks Entgasung.

Die Einstrahlung des Lichtes erfolgte durch ein etwa 0,5 mm dickes Fenster aus geschmolzenem Quarz *Q*, das auf dem Übergangsrohr *P* (Quarz → Pyrex) aufgeschmolzen war.

Zur Evakuierung wurden ein Paar Quecksilberdampfpumpen aus Glas des Langmuirschen Typs benutzt mit etwa 4000 ccm/sec Pumpgeschwindigkeit. Die Rohrleitungen waren so kurz wie möglich gewählt, ihr Durchmesser war 30 mm. Da ein Abschmelzen der Zellen nach erfolgter Evakuierung ein Gitter benötigt, was nach Ansicht des Verfassers keine Garantie für die Reinheit der Oberfläche bei Zimmertemperatur gibt, so wurde zwischen die Pumpen und die Zelle ein elektromagnetischer Hahn* geschaltet, der mit kleiner Sperrflüssigkeitsoberfläche und sehr großer Durchlaßöffnung (40 mm) die Zelle hochvakuumdicht absperrte. An der Zellenseite des Hahnes war eine Gasfalle großer Oberfläche mit Kühlung durch flüssige Luft, dann ein Glühfadenmanometer hoher Empfindlichkeit in „dynamischer" Schaltung angebracht.

Das Manometer *G* (Fig. 3) war der Haleschen** Konstruktion nachgebildet und besaß einen Wasserkühlmantel *K* zur Konstanterhaltung der Temperatur der Glaswände. Es enthielt 70 cm 0,008 mm Platiniridiumdraht und hatte bei 1 mm Druck bei etwa 200° Drahttemperatur etwa

---

* A. Goetz, Physik und Technik des Hochvakuums. Braunschweig 1926. S. 220.

** A. Hale, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **20**, 243, 1911; A. Goetz, l. c. S. 174.

200 Ohm, im höchsten Vakuum bei gleichem Stromdurchgang 450 Ohm. Mit Hilfe einer fünfstelligen Wheatstoneschen Brücke mit hochempfindlichem Galvanometer und einem Kompensationsapparat zur Bestimmung der am Manometer liegenden Spannung konnte rechnungsmäßig* eine Druckänderung von $1 \cdot 10^{-7}$ mm entsprechend 0,1 Ohm noch leicht festgestellt werden. Das Manometer war so zwischen Zelle und Pumpe angebracht, daß jedes von der Zelle zur Gasfalle oder Pumpe wandernde Molekül das Manometer durchlaufen mußte, d. h. es arbeitete wie ein Amperemeter und nicht, wie üblich, wie ein Voltmeter. Dadurch sollte eine zuverlässigere Bestimmung der Gasabgaben während des Entgasungsprozesses erzielt werden, da eine genaue Bestimmung des Gasdruckes in der Zelle unterhalb 10^{-5} mm bedeutend weniger wichtig ist als die Messung des Gasgehaltes der Kathode, die nur durch Druckänderungen während des Entgasungsprozesses festgestellt werden kann. Wegen der eigentümlichen Strömungsverhältnisse im Hochvakuum können aber diese Änderungen gar nicht oder nur zum kleinen Teil bei der „Voltmeterschaltung" selbst von Ionisationsmanometern gemessen werden, welche den Nachteil der Entgasungsschwierigkeiten großer Elektrodenflächen besitzen.

Um schließlich aber doch die Möglichkeit zu haben, während der langen Meßperioden (bis zu 30 Stunden) frei werdende Gasspuren in der Zelle bei Abschluß von der Pumpe aufzusaugen, war ein Adsorptionsrohr mit sorgfältig gereinigter Kokosnußkohle an der Zelle angebracht (Rohr U in der Draufsichtsskizze Fig. 3). Es zeigte sich aber während der Messungen, daß diese Vorsichtsmaßregel ohne Einfluß auf die Resultate war, wenn die Entgasung genügend lange gedauert hatte, sodaß nun umgekehrt eine Änderung der Photoemission durch Abkühlung der Kohle als Anzeichen für ungenügende Reinigung benutzt werden konnte.

b) Füllung der Zelle und Reinigung der Oberfläche. Es wurde für unzuverlässig angesehen, die Zelle vor ihrer Fertigstellung mit Zinn zu beschicken, doch erlaubte der niedrige Dampfdruck des Materials nicht, das Metall nach Fertigstellung und Evakuierung in die Zelle hineinzudestillieren. Es wurde daher folgende Methode benutzt: Der in Fig. 4 dargestellte Glasapparat wurde vor der endgültigen Evakuierung an die Zelle angeschmolzen. Er besteht in der Hauptsache aus den beiden miteinander durch eine Kapillare verbundenen Behältern b und l: die Kapillare R_2 ist die Verbindung zwischen der Zelle und dem

* A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 329, 1927.

Behälter *l*. Der Behälter *b* wurde mit dem reinsten erhältlichen Zinn (Analyse s. unten*) in fein granulierter Form gefüllt. Die Zelle selbst war vorher 48 Stunden bei 450° C evakuiert worden, die Anode ausgeglüht und ebenso die Adsorptionskohle für eine Woche bei 500° entgast. Während der Füllung wurden Zelle und Reinigungsapparat auf etwa 350° erwärmt. Letzterer befand sich ebenso wie die Zelle allseitig in einem elektrischen Ofen und war bis auf *b* ebenfalls evakuiert. Nach Füllung von *b* mit Zinn wurde durch das seitliche Ansatzrohr von *b* Wasserstoff geblasen, der durch Strömen durch mit Palladiumasbest (400°) gefüllte Kapillaren und zwei mit flüssiger Luft gekühlte Gasfallen von Wasserdampf, Sauerstoff, Kohlen- und Schwefelwasserstoff gereinigt worden war. Das durch den ringförmigen Spalt am oberen Ende von *b* ausströmende Gas wurde verbrannt. Dieser Prozeß wurde so lange unterhalten, bis die Oberfläche des Metalls in *b* keine Reste von Oxyd mehr zeigte. Dann wurde die Verbindung zwischen Zelle und Pumpe geschlossen und durch das Rohr *d* reiner Wasserstoff in *l* und die Zelle geleitet, um Druckausgleich zu erreichen. Hierauf wurde der in *c* eingeschliffene Konus von *d* vorsichtig unter gleichzeitigem Durchströmen von Wasserstoff gelüftet, so daß das geschmolzene Metall, von Wasserstoff durchspült, in feiner Verteilung durch die Kapillare *c* in den Behälter *l* übergeführt wurde. Der Konus wurde geschlossen, nachdem etwa drei Viertel des Metalls in *b* abgelaufen waren, und dann *b* von neuem gefüllt und der Reduktionsprozeß wiederholt usw., bis der Behälter *l* gefüllt war. Der Zweck dieses Verfahrens war, die Hauptmenge des im Metall enthaltenen Oxyds zu reduzieren und außerdem Staub und sonstige leichte Verunreinigungen abzusondern, indem das Metall von unten her abgezapft wurde. Die Verbindung des Behälters *b* mit *l* und ebenso von *l* durch R_2 zur

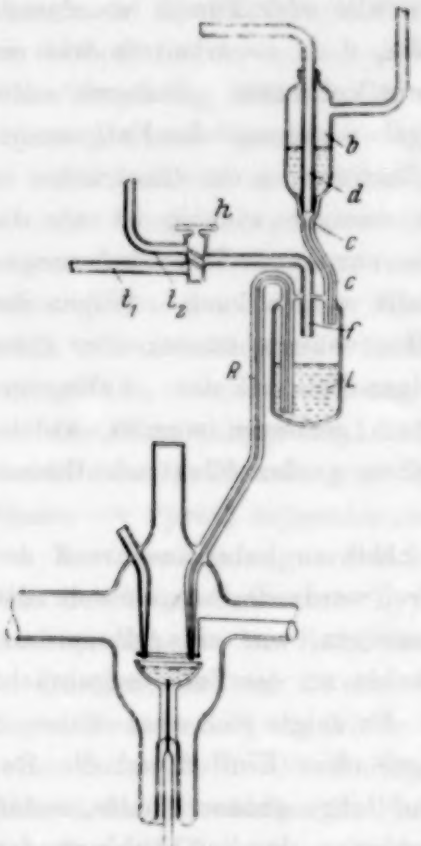


Fig. 4.

* Baker Company „C. P." Philadelphia.

Zelle waren Kapillaren von 0,5 mm Durchmesser, so daß das Metall sehr langsam hindurchtropfte und eine Art von Filterung stattfand. Die Oberfläche in l war spiegelblank und zeigte selten sichtbare Spuren von Oxyd. Um nun zu vermeiden, daß schwere Verunreinigungen, die sich am Boden von l anreichern würden, in die Zelle überführt würden, wurde das Metall durch R_2 aus der Mitte der Schmelze in die Zelle gehebert. Zu diesem Zwecke wurde durch das Rohr d der Wasserstoffdruck in l vorübergehend gesteigert, so daß das Metall in das Heberrohr R_2 gepreßt wurde und dann von selber in die Glasschale der Zelle tropfte. War die Schale genügend evakuiert, so wurde der Hahn h geöffnet, der t_1 mit l verbindet. Das Rohr t_1 führte zu einem evakuierten Glasballon. Durch Öffnen des Hahns wurde daher der Druck in l plötzlich vermindert und damit der Zufluß des Zinns aufgehalten und der in R_2 befindliche Rest nach l zurückgedrückt. Unmittelbar darauf wurden die Zelle und der Reinigungsapparat (dieser über das Rohr t_2) evakuiert und dann R_2 dicht über der Zelle abgeschmolzen.

Somit war das Metall mechanisch wie chemisch gründlich gereinigt, bevor es in die Zelle kam, und ist dann für die ganze Dauer der monatelangen Messungen nicht mehr mit Luft in Berührung gekommen.

Es wurde eine Mikroanalyse des verwendeten Metalls ausgeführt, die folgendes Resultat hatte*:

Cu	0,2 bis 0,25 %
Bi	0,02 „ 0,03 %
Fe	< 0,01 %
Al	< 0,01 %

Um aber sicher zu sein, daß eine Oxydverschleierung während der Messungen nicht eintrat, war mit dem Rohr R_1 (Fig. 3) dauernd über eine Gasfalle und einen Hahn ein Glasbehälter verbunden, der unabhängig von der Zelle mit einer Quecksilberdampfpumpe evakuiert und dann mit reinem Wasserstoff gefüllt werden konnte. Nach Öffnung des Hahns konnte dann ein kontinuierlicher Strom regulierbarer Stärke gegen die Zinnoberfläche geschickt werden, während der durch Reduktion entstehende Wasserdampf in der Hauptgasfalle absorbiert wurde. Bei 550° C ist die Reduktionsgeschwindigkeit des Zinns beträchtlich und die mittlere Lebensdauer von Wasserstoff in monomolekularer Schicht klein, ebenso ist die Löslichkeit von H_2 in Zinn gering, sodaß eine Beeinflussung des

* Die Analyse ist unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Swift von Herrn L. A. Alden im Gates Chemical Laboratory ausgeführt worden, wofür ich beiden Herren sehr zu Dank verpflichtet bin.

Photoeffekts nicht zu befürchten ist und dann auch tatsächlich nicht festgestellt werden konnte. Diese Beobachtung deckt sich mit den Angaben Dunns* an Quecksilber.

Die optische Einrichtung.

Als Lichtquelle wurde eine geeichte** Quecksilber-Quarzlampe benutzt (horizontal arbeitender Cooper-Hewitt-Typ), die sich in einem sehr gut wärmeisolierten Kasten befand, dessen Temperatur an drei verschiedenen Punkten gemessen werden konnte. Die Lampe selbst wurde durch einen großen Gleichstromgenerator gespeist, der automatische Spannungsregulierung hatte. Außerdem wurden 60% der Spannung von Vorschaltwiderstand und Selbstinduktion verbraucht. Die Energiemessung der verwendeten Spektrallinien bei 0,125 mm (5 mil) Spaltöffnung des Monochromators, 2,1 Amp. Lampenstrom, 97 Volt Spannung über der Lampe und 210° Lampenhaustemperatur (nach zweistündigem Einbrennen bei Nacht) ergab in willkürlichen Einheiten:

λ	E	λ	E	λ	E
2301	29	2482	113	2752	58
2345	30	2537	524	2803	168
2378	39	2653	331	2893	115
2399	50	2699	71	2925	66

Als Monochromator wurde ein Hilgerscher Quarzmonochromator benutzt, welcher bei der geringen verwendeten Spaltbreite und sorgfältiger Justierung nur kleine Mengen von Streulicht durchließ (Kontrollmessungen s. unten). Die Linse aus Kristallquarz (Q in Fig. 3) diente zur ungefähren Fokusierung des Spaltbildes auf der Kathodenoberfläche. Eine Kompensierung der Achromasie erschien bei der im Vergleich zum Spaltbild großen Oberfläche der Kathode nicht erforderlich.

Die elektrische Einrichtung.

Die elektrometrische Einrichtung verursachte monatelange Schwierigkeiten, einerseits weil in der durch die Versuchsbedingungen gegebenen Konstruktion der Zelle die Lichtintensität sehr gering war, andererseits weil die zur Vermeidung des Streulichtes erforderliche geringe Spalt-

* H. K. Dunn, Thesis. Norman Bridge Lab. 1925.
** Ch. B. Kazda, ebenda 1924; Phys. Rev. **26**, 643, 1925.

öffnung des Monochromators im selben Sinne wirkte, und schließlich, weil Zinn ein guter Ultraviolettreflektor ist, und eine mehr dem schwarzen Körper genäherte Formengebung der Kathode bei Schmelzversuchen unmöglich ist. Außerdem scheint eine reine Zinnoberfläche ganz besonders schwach photoelektrisch wirksam zu sein, was aus der Stellung des Metalls im periodischen Systems plausibel erscheint, da Si und Pb zu den unempfindlichsten lichtelektrischen Stoffen gehören.

Versuche mit einem Dolezalekelektrometer, mit einem hochempfindlichen Fadenelektrometer und selbst mit einem Comptonelektrometer gaben keine, oder nur eine schwache Andeutung eines Effekts trotz der sehr kleinen Zellenkapazität (etwa 2 cm). Als letzte Möglichkeit wurde ein Elektrometer nach Hoffmann* benutzt, das einem von Leybolds Nachf., Köln, gelieferten Instrument mit einigen die Handhabung erleichternden Abänderungen hier nachgebaut worden war.

Da es meines Wissens das erste Mal ist, daß eine lichtelektrische Messung dieser Empfindlichkeit vorgenommen wurde, so sei auf die Anordnung etwas genauer eingegangen. Bekanntlich ist beim Hoffmannelektrometer die hohe Ladungsempfindlichkeit dadurch erreicht, daß Beeinflussungen durch freie Ladungen in der Luft durch Evakuierung umgangen werden, daß ferner eine vollkommene thermische Kompensation und Abschirmung gestattet, die Bedingungen im Instrument so konstant zu halten, daß man im Bereich unendlich großer Spannungsempfindlichkeit, d. h. bei Labilität arbeiten kann. Schließlich vermeiden ein elektromagnetisch bewegter Erdschalter im Vakuum wie die Platinierung der Duantenflächen usw. Beeinflussung durch Kontaktpotentiale und Oberflächenstörungen. Andererseits erfordert aber die Verwendung eines solchen Instrumentes, das noch Ströme zu messen gestattet, die weniger als 10 Elementarladungen pro Sekunde entsprechen, ganz besondere Vorsichtsmaßregeln, um nicht nur eine „leere“ Vergrößerung der Effekte zu erhalten.

Das Instrument wurde auf einem Eisenbetonsockel von etwa 500 kg Gewicht in einem Kellerraum des Instituts nach sorgfältiger Ausjustierung aller Teile aufgestellt. Die Verbindung des Elektrometers mit der Zelle mußte folgenden Bedingungen genügen:

1. Sie mußte vakuumdicht sein,
2. sie mußte elektrisch abschirmen,
3. sie mußte thermisch das Elektrometer gegen die heiße Zelle schützen,

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **52**, 665, 1917.

4. sie mußte eine kleine elektrische Kapazität haben, da die Elektrometerkapazität nur etwa 2 cm betrug, und

5. nicht starr sein, um die Vibrationen des in den Pumpen kochenden Quecksilbers nicht auf das Elektrometer zu übertragen, und

6. durch Druckänderungen im Innern nicht in der Länge beeinflußt werden, damit keine mechanischen Spannungen zwischen Zelle und Elektrometer entstehen konnten.

Eine Konstruktion, welche diesen Bedingungen genügte, ist in Fig. 3 im Längsschnitt gezeichnet. Auf dem geschliffenen Konus des Elektrometers *E* war ein Teller aufgesetzt, auf welchem mittels Flansches das Knierohr *L* aus Messing aufgekittet war. Dieses Knie ging in zwei Stücke *I* aus biegsamem nahtlosen Wellrohr aus Kupfer über, an deren Ende ein weiteres Messingrohr *D* angelötet war, das einen Wassermantel besaß und durch eine Kupferplatte *B* mit konischem Längsschnitt vakuumdicht abgeschlossen wurde. *B* hatte eine runde Öffnung, die dem Durchmesser des Rohres der Zelle entsprach, und war hier mit ihr verkittet. Zwei (nicht gezeichnete) Stangen waren drehbar an den beiden starren Enden von *D* und *L* befestigt und hielten den biegsamen Teil auf bestimmtem Abstand auseinander. Durch die äußere Montierung wurden die biegsamen Teile in S-Form gehalten, so daß sie als Puffer für Vibrationen und kleine Abstandsänderungen zwischen Zelle und Elektrometer dienen konnten, ohne aber Lageveränderungen durch Auspumpen zu erleiden. Die Wasserkühlung am Eintritt der Zelle in das Schutzrohr verhinderte die Wärmeleitung zum Elektrometer, der große Durchmesser des Rohres (60 mm innen) und der kleine der eigentlichen Leitung *C* (0,02 mm) ergaben eine zusätzliche Kapazität von nur 2,5 cm. Die durch eine Metallplatte *L* verschließbare Öffnung gestattete, beim Zusammensetzen den Leitungsdraht mit dem Elektrometer zu verlöten.

Die elektrostatische Abschirmung der Zelle mußte mit großer Sorgfalt vorgenommen werden, so daß die Verbindungen der hohen Temperaturen wegen durch Nieten oder Schweißen hergestellt wurden. Um Ladungen an der Glaswand der Zelle herabzudrücken, wurde der die Zelle umgebende elektrische Ofen *H* über einem geerdeten Metallrohr *F* angebracht und der Zwischenraum zwischen diesem und der Zelle mit Aluminiumpulver ausgefüllt. Im übrigen war die Zelle bis auf die Eintrittsöffnung des Lichtes in der üblichen Weise abgeschirmt. Es war notwendig, bei der Benutzung des Hoffmannelektrometers vom Monochromator *M* an bis zum Elektrometer selbst an elf verschiedenen Punkten die Abschirmung zu erden, weil feine Oxydhäute oder Abdichtungen über eine dünne Schicht von

Gummifett genügend isolierten, um influenzierende Spannungsdifferenzen zu ermöglichen.

Die gleichmäßige Kühlung der Durchführungsstelle der Anode durch B ergab wider Erwarten keine Schwierigkeiten mit Isolation durch Pyrexglas. Jedenfalls konnte nach etwa zweitägiger „Beruhigungszeit" nach dem Zusammensetzen und Evakuieren des Elektrometers keine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Das Elektrometer selbst war gegen

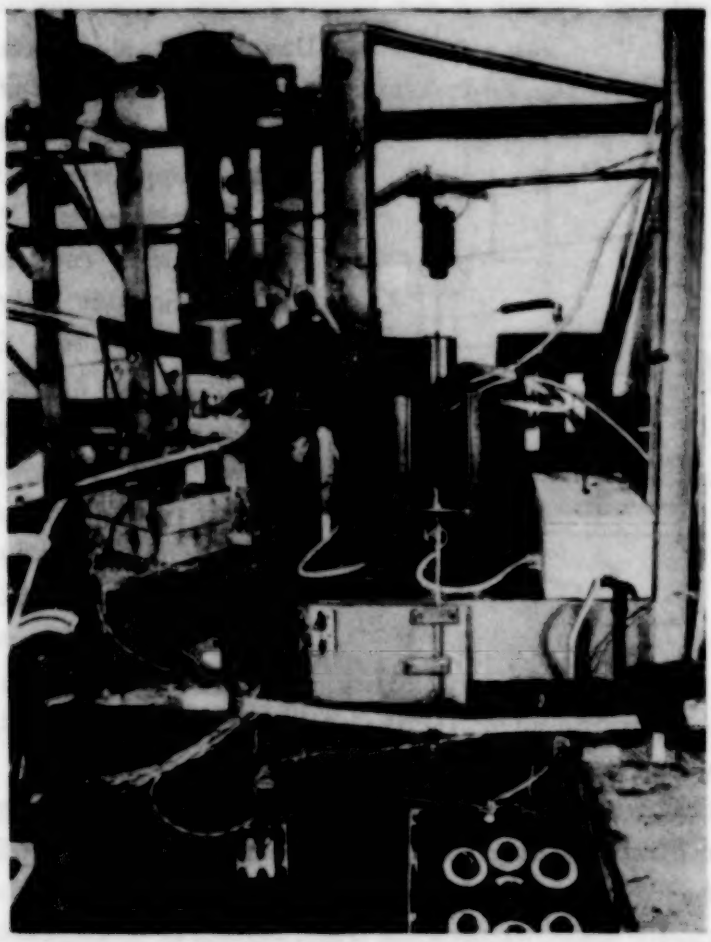


Fig. 5.

einseitige Wärme von dem in nächster Nähe befindlichen Ofen durch einen runden, ständig von Kühlwasser durchflossenen Tank T geschützt, der nur einen schmalen Schlitz für den Eintritt und Austritt des Lichtzeigers hatte. Durch das Rohr N war das Schutzrohr mit einer Ölpumpe verbunden. Fig. 5 ist eine Photographie dieses Teiles der Apparatur. (Von links unten nach rechts oben: Schaltkasten für das Elektrometer,

Skale, Elektrometer im Schutztank, Verbindungsrohr, Zelle, Monochromator, Quarzlampe.)

Fig. 6 gibt die Schaltungsskizze. Die Kathodenschale ist durch die beiden Schenkel des Thermoelements *Th* einerseits mit dem Kompensationsapparat K_1 verbunden, der zur stromlosen Messung der Thermokräfte dient, andererseits mit dem Potentiometer P_K, das eine mit dem Kompensationsapparat K_2 genau meßbare Spannungsdifferenz (negativ gegen Erde) an einen Schenkel des Thermoelements legt. Der Anodenring *A* ist mit dem System *N* des Elektrometers verbunden. Die beiden Duanten *D* sind zusammen mit dem Induktionsring *J* über die elektromagnetisch bewegte dreipolige Doppelwippe *W* mit den drei Potentiometern P_J, P_E und P_D verbunden (nur schematisch, in Wirklichkeit wurden sechs Potentiometer für Grob- und Feineinstellung benötigt), welche von einer Trockenbatterie gespeist wurden. Die Potentiometer gestatteten, die Spannungen von *J* und *D* und die relative Lage des Nullpotentials zu den Duanten bis auf 0,01 % genau einzustellen. Die größte erreichte Ladungsempfindlichkeit wurde zu $3 \cdot 10^{-18}$ Coul/sec $\mp$ 50 % errechnet, von einer genauen Eichung wurde als nicht notwendig abgesehen.

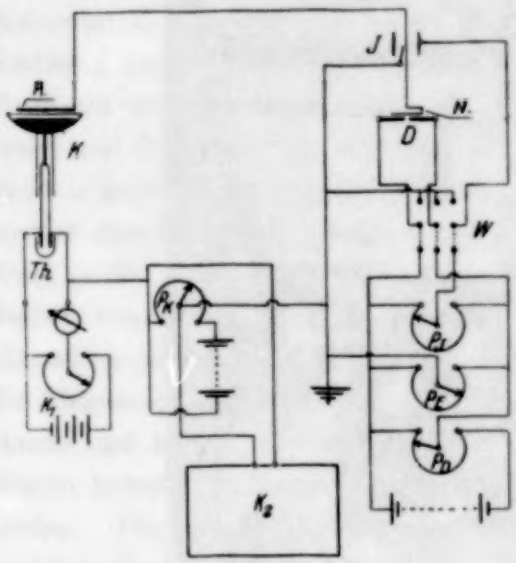


Fig. 6.

Das Elektrometer war durch alle diese Vorsichtsmaßregeln so gut gegen äußere Einflüsse geschützt, daß bei einer Empfindlichkeit von etwa 10^{-16} Coul/sec die Ablenkung bei nicht geerdetem System in 10 Stunden bei dunkler Zelle meist weniger als 5 mm bei 2,5 m Skalenabstand betrug.

Die Messungen.

Nach erfolgtem Zusammensetzen, was immer erst nach mindestens 48stündigem Ausheizen der Zelle geschah, wurde etwa 200 Stunden unter zeitweiser Wasserstoffzufuhr evakuiert und bei 500° entgast. Gleichzeitig wurde der Photoeffekt gemessen. Während der ersten Stunden konnten nach neuer Füllung Gasblasen beobachtet werden, die aus dem geschmolzenen Zinn aufspritzten. Wenn schließlich nach Beendigung der

Ausheizperiode beim Durchlaufen des Schmelzpunktes keine Druckänderung im Manometer mehr festgestellt werden konnte, wurde die Oberfläche für rein gehalten, der Hahn geschlossen und die Adsorptionskohle durch flüssige Luft gekühlt. Es bedarf keiner Erwähnung, daß während der ganzen Evakuierung die Hauptgasfalle niemals ohne Kühlung war.

Die Messungen selbst wurden nach zwei verschiedenen Richtungen hin vorgenommen, entweder wurde bei konstanter Temperatur die Abhängigkeit des Effekts von der Wellenlänge gemessen oder die Abkühlungs- bzw. Erwärmungskurve für eine bestimmte Spektrallinie untersucht.

Um zunächst die thermische Charakteristik der Kathode zu erhalten, wurde mehrmals die Erstarrungskurve aufgenommen (Fig. 7), wo die

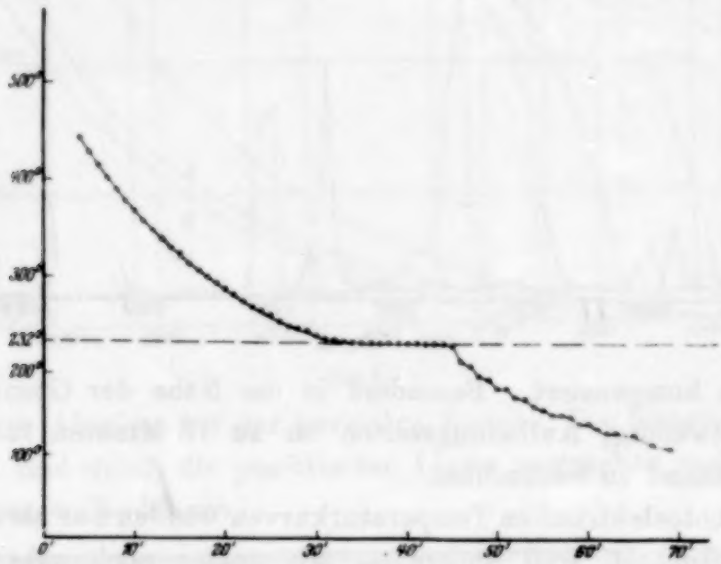


Fig. 7.

Temperatur als Funktion der Zeit die Wärmetönung beim Schmelzen bzw. Kristallisieren bei 232° C zeigt, und ebenso merkwürdige Unregelmäßigkeiten in der festen Phase, die auf eine schrittweise Umwandlung der γ-Modifikation in die β-Modifikation hindeuten, eine Vermutung, welche die erwähnten Resultate metallographischer Untersuchungen für den Umwandlungspunkt bestätigt (siehe oben).

Um ferner die Menge des den einzelnen Linien überlagerten Streulichts feststellen zu können, wurde der ganze Spektralbereich von 2300 bis 2925 Å für flüssiges Zinn von 10 zu 10 Å bzw. 5 zu 5 Å durchmessen. Gleichzeitig diente diese Kurve zur Eichung der Trommel des Monochromators. Fig. 8 zeigt die Emission in willkürlichen Einheiten als Funktion der Wellenlänge an der Monochromatorskale. Die Menge

des den Linien überlagerten Streulichts ist durch die untere Kurve gegeben und ist bei den einzelnen Messungen in Rechnung gesetzt worden. (Die Spaltbreiten blieben stets ungeändert, ebenso die relative Lage von Lampe, Monochromator und Zelle.) Trotzdem das Diagramm von 2800 Å an kein beobachtbares Streulicht mehr aufweist, wurde durch Filter zwischen Zelle und Monochromator bei Messungen im langwelligen Lichte die Lage der Grenzwellenlängen gesichert, wenn auch kein Unterschied mit und ohne Filter festgestellt werden konnte.

Die Elektrometermessungen waren Aufladungsmessungen, die Verzögerung durch die Trägheit des Systems wurde durch ein besonderes

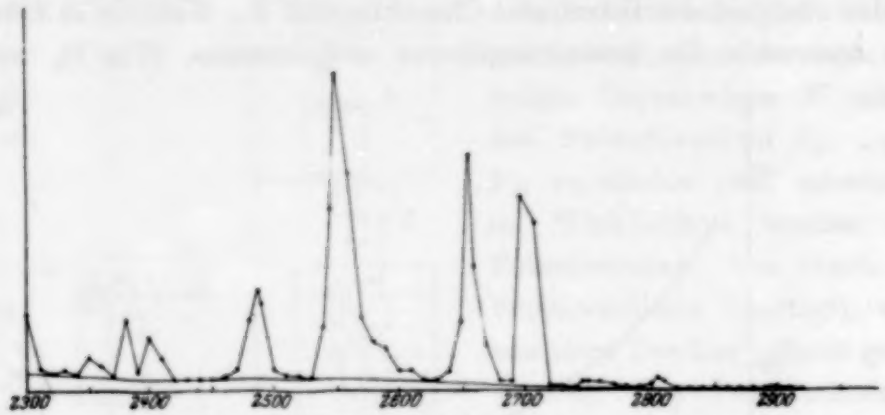


Fig. 8.

Meßschema kompensiert. Besonders in der Nähe der Grenzwellenlänge war es notwendig, Aufladungszeiten bis zu 15 Minuten für 10 mm bei 290 cm Abstand zu beobachten.

Die photoelektrischen Temperaturkurven wurden nur als Abkühlungskurven beobachtet, weil anders — wie später noch näher ausgeführt werden soll — die γ-Modifikation infolge zu langsamer Umwandlungsgeschwindigkeit unterdrückt wird.

Die im folgenden angegebenen Resultate sind aus etwa 4500 Beobachtungen ausgesucht und nur diejenigen Kurven verwertet, bei denen fünf, mindestens aber drei gleichen Verlaufs vorlagen.

Die Resultate.

a) Der Photoeffekt als Funktion der Wellenlänge. Fig. 9 zeigt den photoelektrischen Effekt an Zinn als Funktion der Wellenlänge für die drei verschiedenen Phasen. Aus später zu diskutierenden Gründen sind die Emissionswerte der Kurven untereinander nicht direkt vergleichbar. Die unteren Kurven gelten für die direkten Emissionswerte, die oberen für die Logarithmen derselben Kurven.

Kurve I ist an flüssigem Zinn von 400° aufgenommen, Kurve II an γ-Zinn von etwa 210° und Kurve III an β-Zinn von 85°. Um die Extrapolation der Emissionskurven in der Nähe der roten Grenze zuverlässiger zu machen, wurde die logarithmische Darstellung mit gewählt, wo die rote Grenze an dem Punkte der Kurve liegt, der eine vertikale Tangente besitzt. Zeichnerisch ist dies etwas leichter festzulegen als der Schnitt-

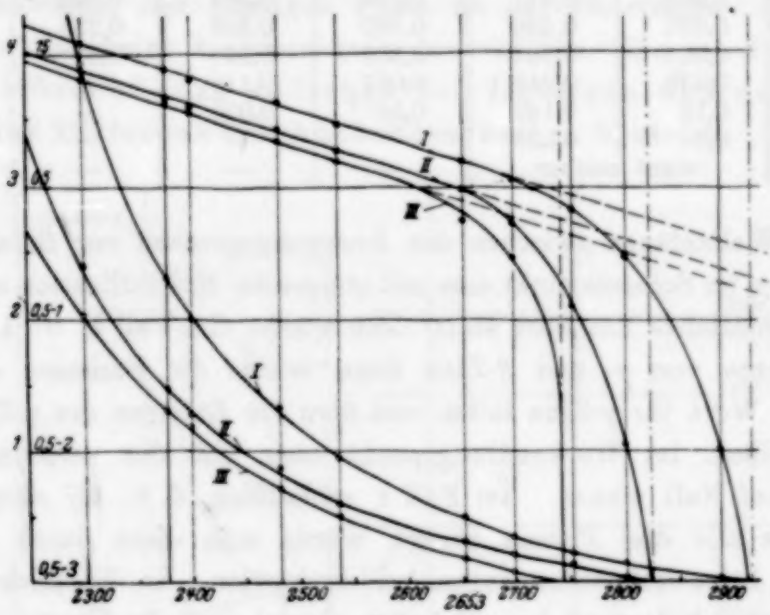


Fig. 9.

punkt mit der Abszisse bei der normalen Kurve. Die Tangenten für die drei Phasen sind durch die punktierten Linien angegeben und bestimmen folgende Grenzwellenlängen:

Kurve	Phase	λ_0 in Å	φ_0 in Volt
I.	flüssiges Zinn	2925 ∓ 10	4,2
II.	γ-Zinn	2820 ∓ 10	4,4
III.	β-Zinn	2740 ∓ 10	4,5

Die Zahlenwerte für dieses Diagramm sind in nachstehender Tabelle angegeben.

b) Der Photoeffekt als Funktion der Temperatur. Bedeutend weniger übersichtlich sind die für die Temperaturabhängigkeit des Photoeffekts erhaltenen Resultate. Was man hierfür nach den obigen Kurven erwarten sollte, ist in Fig. 10 dargestellt. Hier ist lediglich zur Voraussetzung gemacht, daß eine Temperaturabhängigkeit ein und derselben Phase nicht existiert, sobald man unterhalb 600° bleibt. Dann sollten die in Fig. 10 mit a, b und c bezeichneten Fälle möglich sein. Fall a gilt

λ	Flüssiges Zinn		γ-Zinn		β-Zinn	
	$\lg J(-1)$	J	$\lg J(-1)$	J	$\lg J(-1)$	J
2301	1,59	3,94	1,38	2,4	1,19	2,04
2378	1,35	2,24	1,18	1,50	1,31	1,30
2399	1,30	2,00	1,09	1,24	1,07	1,19
2482	1,27	1,26	0,943	0,878	0,854	0,715
2537	0,973	0,94	0,774	0,594	0,695	0,495
2653	0,695	0,496	0,480	0,302	0,235	0,172
2699	0,561	0,364	0,305	0,220	$0,88^{-1}$	0,0758
2752	0,332	0,215	0,061	0,115	—	—
2810	0,15	0,142	$0,54^{-1}$	0,035	—	—
2893	$0,54^{-1}$	0,035	—	—	—	—
2925	nicht meßbar		—	—	—	—

für eine Wellenlänge zwischen den Anregungsgrenzen von flüssigem und γ-Zinn, wo im Schmelzpunkt eine mit steigender Kristallisation allmählich zu Null abfallende Emission stattfinden würde. Im Fall b, wo λ zwischen den Grenzen von γ- und β-Zinn liegt, würde die Emission auf einen kleineren Wert für γ-Zinn fallen und über die Existenz des γ-Zinns konstant bleiben, im Umwandlungspunkt aber mit der verschwindenden γ-Phase auf Null sinken. Im Fall c schließlich, d. h. für eine Wellenlänge, die alle drei Phasen anregt, würde man diese durch drei verschiedene Intensitätsstufen unterscheiden können. In Wirklichkeit liegt der Fall aber bedeutend komplizierter, einmal weil der Übergang in eine andere Phase eine Änderung des optischen Reflexionsvermögens mit sich

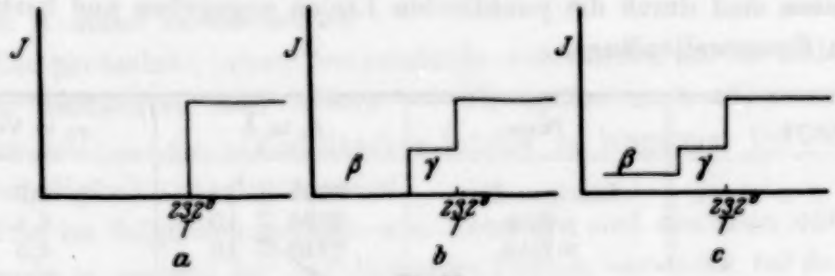


Fig. 10.

bringt und sich die Oberfläche mikroskopisch ändert, ferner weil nicht als bekannt vorausgesetzt werden kann, daß das Quantenäquivalent der Emission über eine Phasenänderung konstant bleibt. Diese Möglichkeiten sind später diskutiert.

Fig. 11 stellt eine Reihe von photoelektrischen Abkühlungskurven dar (Intensität als Funktion der Temperatur für verschiedene Wellenlängen). Die Durchmesser der eingezeichneten Beobachtungspunkte geben ungefähr die Meßgenauigkeit.

Für $\lambda = 2893$ Å (○)* ist lediglich eine Emission für die flüssige Phase feststellbar, eine Änderung der Emission zwischen 532 und 250° C besteht nicht, die Streuung der Punkte um die Gerade ist auf Meßfehler zurückzuführen, weil gerade hier ganz außerordentlich hohe Empfindlichkeiten notwendig waren; am Schmelzpunkt fällt die Emission kontinuierlich bis auf Null ab; der zeitliche Verlauf des Abfalls gibt somit direkt das Verschwinden der flüssigen Phase an der Oberfläche. Von etwa 230° C an war keine Emission mehr beobachtbar. Es ist damit der Beweis erbracht, daß zwischen der flüssigen und der festen Phase eine Differenz der Austrittsarbeiten besteht.

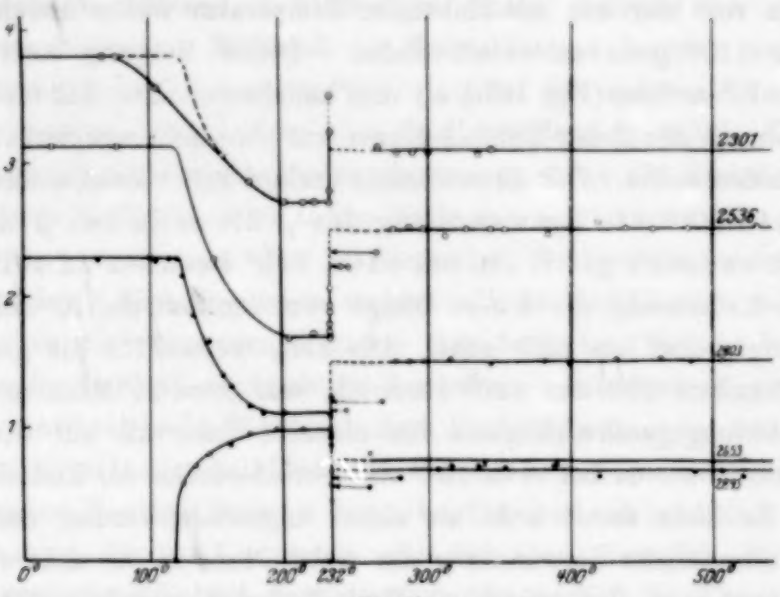


Fig. 11.

Für die nächste Kurve [$\lambda = 2803$ Å (⊙)], welche dem Fall *b* in Fig. 10 entsprechen sollte, gilt zunächst mit großer Deutlichkeit die Unabhängigkeit der Photoemission von der Temperatur bis in die Nähe des Schmelzpunktes. Von etwa 260° C an beginnt der Abfall der Emission, der bei den meisten Kurven beobachtet werden konnte, und der höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Anordnung des Thermoelements im Boden der Kathode (Fig. 3) beim Beginn des Kristallisierens zu hohe Temperaturen anzeigte, während der kälteste Teil der Kathode, die unbedeckte Oberfläche, mit der Bildung von Kristallisationszentren begann. Da aber die Vorgänge in der äußersten Oberflächenschicht gerade ausschließlich die Photoemission bestimmen, so ist es sehr wohl denkbar, daß zwischen dem schwach wärmeleitenden Glasschaft, der den Wolfram-

* In Fig. 11 ist irrtümlich die Bezeichnung 2893 mit 2653 vertauscht.

stab umgab, und der stark strahlenden Zinnoberfläche für einige Minuten eine Temperaturdifferenz bis zu 25° bestehen konnte. Es wurde versucht, den Vorgang visuell zu verfolgen, und es konnte eine Kristallbildung an der Oberfläche festgestellt werden, bevor das Thermoelement den Beginn der Wärmetönung anzeigte. Der Abfall der Emission begann aber stets früher, so daß man annehmen muß, daß schon die Bildung der allerersten Kristallisationskerne, die sich der Beobachtung entziehen, die Elektronenemission merklich beeinflußt.

Während des Kristallisierens sinkt dann die Emission stetig bis auf einen bestimmten Betrag und bleibt konstant bis in die Umgebung von 200°, um von hier aus mit sinkender Temperatur weiter abzufallen und bei etwa 110° ganz zu verschwinden. Dieser Vorgang läuft insofern gegen die Erwartung (Fig. 10b), als man annehmen sollte, daß die Emission ähnlich dem Verlauf der 2893-Å-Kurve am Umwandlungspunkt plötzlich verschwinden sollte. Der abweichende Verlauf läßt darauf schließen, daß unterhalb 200° die Umwandlung des γ-Zinns in das β-Zinn allmählich vor sich geht, um bei etwa 110° beendet zu sein.

Die Krümmung der Kurve hängt von der Zeit ab, in welcher der Abkühlungsprozeß vor sich geht. Die Zeit, welche für die gezeichnete Kurve zwischen 200 und 120° verstrich, war etwa 20 Minuten. Wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit für dasselbe Intervall auf 60 Minuten verringert, so wurde bei etwa 150° das Verschwinden der Emission beobachtet. Es kann somit wohl als sicher angesehen werden, daß es sich um eine allmähliche Umwandlung der einen Phase in die andere handelt, wie sie auch aus dem unstetigen Verlauf der thermischen Abkühlungskurve (Fig. 7) hervorgeht.

Ebenso weisen die voneinander abweichenden Daten anderer Beobachter über den Umwandlungspunkt auf einen solchen Vorgang hin, und schließlich wäre sie beinahe als Analogie zu der bekannt kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit des weißen (β) in das graue (α) Zinn zu erwarten. Im übrigen ist auch bei allen anderen Kurven für verschiedene Wellenlängen eine Konstanz der Emission zwischen dem Schmelzpunkt und 200° beobachtet, so daß in guter Übereinstimmung mit Tammann (l. c.), Smits und de Leeuw (l. c.) und Smits und Spuyman (l. c.) der Umwandlungspunkt bei $200 \mp 2°$ angegeben werden kann. Ebenso ist die Angabe von C. v. Simson (l. c.) bestätigt gefunden, daß die untere Grenze der Metastabilität des γ-Zinns bei etwa 100° C liegt. Es hat den Anschein, als ob mit sinkender Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit so stark ansteigt, daß unter normalen Verhältnissen (völlige Abwesenheit

von Hg) es nicht möglich ist, die γ-Modifikation unter diese Grenze zu unterkühlen.

Somit gibt der Verlauf der Emissionskurve unterhalb 200° die zeitliche Abnahme der Konzentration des hexagonalen Zinngitters in der Oberflächenschicht an.

Für die $\lambda = 2752$ Å-Temperaturkurve wurde ein völlig analoger Verlauf gefunden. Um das Diagramm Fig. 11 nicht zu unübersichtlich zu machen, wurde sie nicht mit eingezeichnet.

Als nächste Kurve sei $\lambda = 2537$ Å betrachtet. Diese Kurve müßte dem Typ Fig. 10 c entsprechen, von dem sie aber stark abweicht. Der Emissionsverlauf während der flüssigen Phase erweist sich ebenfalls temperaturunabhängig. Während der Kristallisation konnten wegen der großen Intensität der Linie mehr Punkte als bei den anderen Kurven aufgenommen werden. Auch über den flüssigen Bereich ist die Konstanz dieselbe wie bei der vorigen Kurve, dann aber steigt die Emission stark an, um einem Sättigungswert in der Nähe von 120° zuzustreben*. Der Sättigungswert muß nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial als typisch für das β-Zinn angesehen werden. Diese Modifikation zeigt aber aus später zu diskutierenden Gründen eine bedeutend höhere lichtelektrische Empfindlichkeit, obgleich die Austrittsarbeit bedeutend größer ist.

Der ansteigende Verlauf der Emissionskurve unterhalb 200° gibt somit die zeitliche Zunahme der Konzentration des tetragonalen Zinngitters in der Oberflächenschicht an.

Auch von diesem Kurventyp gilt das oben Gesagte: sobald die Abkühlungsgeschwindigkeit verringert wurde, verlief die Kurve steiler, sobald sie vergrößert wurde, flacher. Dieser Umstand weist deutlich darauf hin, daß es sich nicht um einen durch Gasbeladung verursachten Effekt handeln kann. Es wäre ja durchaus denkbar, daß die Gleichgewichtsdrucke für adsorbierte Gasschichten für verschiedene Phasen verschieden seien, so daß also eine Phasenänderung von einer verschieden starken Oberflächenverschleierung begleitet sei, die sich der Beobachtung entzöge, erfahrungsgemäß aber den Photoeffekt stark beeinflussen würde.

Tatsächlich gibt es für den Photoeffekt im Gegensatz zum glühelektrischen bis jetzt noch keine eindeutige Garantie für Oberflächenreinheit, da kürzlich Warner (l. c.) an Wolfram zeigen konnte, daß die Grenzwellenlänge durch schwache Verunreinigungen nicht verändert wird,

* Da acht Kurven mit dieser Linie aufgenommen sind, so besteht eine größere Genauigkeit über diesen Teil der Kurve, als die wenigen angegebenen Punkte erweisen.

wohl aber die Empfindlichkeit. Man ist deshalb auf indirekte Schlüsse angewiesen, die aber für diesen Fall stichhaltig erscheinen. Die Kurven der Fig. 11 sind alle in einer Nacht gemessen worden, und zwar so, daß langwellige und kurzwellige Linien abwechselnd gemessen wurden. Die Erwärmungs- und Abkühlungsbedingungen waren bei den bisher besprochenen Kurven genau dieselben. Wenn also Gasbeladung beim Abkühlen auftrat, so waren diese Bedingungen für alle Kurven gleich. Nun weiß man zwar, daß bestimmte Gasbeladungen den Photoeffekt erhöhen, andere ihn erniedrigen können [z. B. Suhrmann (l. c.) und Cardwell (l. c.)], aber es erscheint durchaus unwahrscheinlich, daß unter denselben Bedingungen bei Bestrahlung mit kurzwelligem Lichte sich ein sensibilisierender Gasschleier bildet, wenn bei langwelligem ein desensibilisierender auftritt. Daß während der flüssigen Phase kein Gasschleier vorhanden war, beweist die Unabhängigkeit der Emission von der Temperatur über ein Intervall von mehr als 300°.

Umgekehrt konnte in manchen Fällen nach Verlauf mehrerer Stunden die Bildung eines Gasschleiers auf der kalten Kathode verfolgt werden, im allgemeinen war sie durch ein starkes Absinken der Emission und der Temperaturempfindlichkeit erkennbar. Da die Abkühlung der Zelle auf Zimmertemperatur infolge der großen Wärmekapazität des sie umgebenden Materials mehrere Stunden beanspruchte, so wuchs praktisch unterhalb 50° die Gefahr einer Gasbeladung, weshalb in diesem Bereich die Beobachtungen für unzuverlässig gehalten und daher nicht aufgeführt wurden.

Messungen mit kurzwelligeren Linien zeigen alle denselben Verlauf und sind bis auf $\lambda = 2301$ Å — die kürzeste beobachtete Wellenlänge — nicht eingezeichnet. Diese Kurve ist unter etwas geänderten Bedingungen aufgenommen, sie ist eine der ersten Beobachtungen, wo der Ofen und der elektrische Schutz primitiver waren und eine geringere Wärmekapazität besaßen. Hier ist die später noch zu diskutierende Unstetigkeit der Emission beim Kristallisieren besonders groß und zeigt vorübergehend sogar Werte, die größer sind als die der flüssigen Phase. Die Konstanz über den γ-Bereich ist gut, doch scheint der Anstieg in der Nähe von 100° zu flach. Unter der Annahme, daß die Beobachtung bei 102° falsch ist, wozu aber keine Anzeichen vorliegen, würde die punktierte Kurve so verlaufen wie die übrigen.

Es bleibt nun noch die Kurve $\lambda = 2653$ Å (⊕) übrig, die sich bis auf eine bemerkenswerte Eigenschaft von den anderen Kurven nicht unterscheidet. Die Emission während der geschmolzenen Phase ist auch hier konstant, sie sinkt während der ersten Hälfte der Kristallisation, um gegen

Ende anzusteigen, statt weiter abzufallen und dann wie gewöhnlich im γ-Bereich konstant zu bleiben und dann gleichmäßig in den β-Bereich zu steigen, wo zahlreiche Beobachtungen den kontinuierlichen Verlauf dieses Übergangs deutlich machen. Dieser Fall ist sehr selten beobachtet worden, aber immerhin oft genug, um sicher zu sein, daß man es nicht mit einer reinen Zufallserscheinung zu tun hat. Auch ist bei dieser Kurve die Abkühlungszeit in dem $\gamma \rightarrow \beta$-Intervall länger (etwa 45 Min.) gewesen, was sich in der größeren Steilheit der Kurve in diesem Bereich äußert.

Diskussion der Resultate.

Vor der Fortsetzung der Diskussion soll eine kurze Übersicht der Ergebnisse gegeben werden, die sich ohne weiteres aus den Resultaten ableiten lassen.

1. Innerhalb der durchmessenen Temperaturbereiche ist der Photoeffekt für keine der drei untersuchten Phasen des Zinns von der Temperatur abhängig, solange keine Phasenänderung auftritt.

2. Die drei Phasen haben verschiedene Grenzwellenlängen derart, daß die Austrittsarbeit mit sinkendem Energieinhalt des Metalls steigt.

3. Während die an eine bestimmte Temperatur gebundene Kristallisation aus der Schmelze durch eine scharfe Diskontinuität der Emission angezeigt wird, läßt der Verlauf der Emissionskurve bei der $\gamma \rightarrow \beta$-Umwandlung auf eine allmähliche Umformung schließen, die durch langsame Umwandlungsgeschwindigkeit erklärt werden kann.

4. Der Umwandlungspunkt von γ- in β-Zinn wird bei 200 ± 2^0 C gefunden.

5. Im Temperaturverlauf der Emission für $\lambda >$ und < 2740 Å wird ein Beweis gefunden, daß die an den festen Phasen gemessene Emission nicht merklich durch Gasverschleierung der Oberfläche beeinflußt worden ist.

Das Ergebnis 1 steht qualitativ durchaus im Einklang mit den glühelektrischen Erscheinungen, doch besteht quantitativ ein erheblicher Unterschied. Während z. B. bei Cu, Ag und Au der Wert der glühelektrischen Austrittsarbeit beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand um annähernd die Hälfte seines Wertes sinkt, ist die Änderung der photoelektrischen Arbeit zwischen γ- und geschmolzenem Zinn nur etwa 4 %, d. h. der zehnte Teil. Bedeutend besser ist die Übereinstimmung der photoelektrischen Messungen mit den Ergebnissen von Wehnelt und Seiliger*, doch zeigt die Diskussion** der in dieser Anordnung mög-

* A. Wehnelt und S. Seiliger, ZS. f. Phys. **38**, 443, 1926.
** A. Goetz, ebenda **42**, 329, 1927.

lichen Fehlerquellen, daß die Temperaturmessungen am Schmelzpunkt zweifelhaft erscheinen.

Es ist auch fraglich, ob ein direkter Vergleich der glühelektrischen und photoelektrischen Resultate gestattet ist, da Zinn sich erheblich von den glühelektrisch untersuchten Metallgruppen unterscheidet.

Ist nämlich — wie sowohl von Schottky angenommen worden ist als auch aus der Sommerfeldschen Theorie gefolgert werden kann — die Änderung der Austrittsarbeit am Schmelzpunkt durch den Volumensprung, d. h. die spontane Änderung der Atomabstände bedingt, so geht aus der folgenden Aufstellung, welche die Änderung der Austrittsarbeit φ (Volt) nach den Messungen von Seiliger (S) und des Verfassers (G) mit den Volumenänderungen der Metalle am Schmelzpunkt nach den Beobachtungen von Endô* vergleicht, hervor, daß die Volumenänderung bei Zinn bedeutend kleiner ist als bei den übrigen Metallen.

Metall	φ_{fest}	$\varphi_{flüssig}$	Δ Vol.-%	Δa Vol.-%	$\Delta\varphi$	$\Delta\varphi$ %
Kupfer (S) . .	3,85	3,71	4,05	1,35	0,14	3,6
„ (G) . .	4,33	1,79	4,05	1,35	2,54	59,0
Silber (S) . . .	3,09	2,90	5,0	1,66	0,19	6,5
„ (G) . . .	4,03	1,89	5,0	1,66	2,14	53,0
Gold (G) . . .	4,32	2,51	5,19	1,73	1,81	42,0
Zinn (G) . . .	4,4	4,2	2,8	0,93	0,15	3,5

Aus diesen Daten müßte sich die auf Grund der Schottkyschen Theorie von Gapon** abgeleitete Beziehung zwischen Atomabständen und Grenzwellenlänge prüfen lassen. Aus der Einsteinschen Gleichung

$$\tfrac{1}{2} m . v^2 = h\nu - P - p,$$

wo P die Loslösungsarbeit des Elektrons aus dem Gitterverband und p die Arbeit zur Überwindung der Oberflächenkräfte darstellt, soll nach Gapon $p \ll P$ angenommen und daher vernachlässigt werden. Dann ist

$$h\nu_0 = P.$$

Wenn ferner angenommen wird, daß der äußerste Bahnradius ϱ des Atoms im Gitterverband gleich $\frac{1}{2} a$ (a = Atomabstand) ist, so wird

$$h\nu_0 = \frac{\varepsilon^2}{2\varrho}$$

oder

$$\lambda_0 = \frac{2\varrho . h . c}{\varepsilon^2}.$$

* H. Endô, Sc. Reports Tohoku Imp. Univ. **13**, 193, 1924.

** E. N. Gapon, ZS. f. Phys. **44**, 535, 1927.

Für zwei Phasen mit verschiedenen Atomabständen, a_1 und a_2, muß daher gelten:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{a_1}{a_2}.$$

Aus der Tabelle geht aber hervor, daß weder die glühelektrischen noch die photoelektrischen Messungen diese Beziehung bestätigen. Die beste Annäherung an die Werte von Δa und $\Delta \varphi$ ist glühelektrisch für Kupfer (S) und Zinn (G), wo aber $\Delta \varphi$ immer noch dreimal größer ist, während die größte Abweichung $\Delta \varphi$ bei Kupfer (G) $\Delta \varphi$ 40 mal größer ergibt.

Noch ungünstiger fällt der Vergleich beim Umwandlungspunkt des Zinns aus, wo die Volumenzunahme beim Übergang $\beta \rightarrow \gamma$ mit 0,000 17 ccm/g angegeben wird, was eine Änderung der mittleren Atomabstände von 0,034 % ergibt, der eine Änderung in der Austrittsarbeit von 2,83 % entspricht. Zweifellos rührt ein Teil dieser Unstimmigkeiten daher, daß man nicht berechtigt ist, nur die Änderung der mittleren Atomabstände zu berücksichtigen. Gerade im Zinngitter sind die Atomabstände nach verschiedenen Richtungen stark verschieden — bei β-Zinn ist der maximale Unterschied 45 % des größten Abstandes und bei γ-Zinn 9 % —, und da man annehmen muß, daß die Atomabstände in der Flüssigkeit gleich groß sind, so gibt der Volumensprung beim Schmelzen oder bei Umwandlung mit Sicherheit kein Maß für die Änderung der Bindungskräfte durch das Gitter. Hierdurch kann erklärt werden, daß die Änderung der Grenzwellenlänge beim Umwandlungspunkt etwa 90 mal größer ist als die Zunahme der aus dem Volumensprung ΔV errechneten Atomabstände, während beim Schmelzpunkt der entsprechende Wert nur dreimal größer ist. Beim Umwandlungspunkt $\beta \rightarrow \gamma$ beträgt die größte auftretende Änderung der Atomabstände etwa 50 %, beim Schmelzen aber nur 9 %! [Der kleine Volumensprung erklärt sich daraus, daß diese großen Abstandsänderungen beim Übergang vom tetragonalen in das hexagonale Raumgitter selten vorkommen, und daß in einer Gitterebene ($a_{\text{tetragon.}}$ und $a_{\text{hexagon.}}$) die Abstände fast nicht geändert werden.]

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Bestimmung der glühelektrischen Austrittsarbeiten (G) graphisch aus der an die logarithmische Emissionskurve gezeichneten Tangente erfolgte, da die flüssige Phase eine Temperaturabhängigkeit von b zeigte, was sich leicht durch die große Verdampfungsgeschwindigkeit dieser Metalle in der Nähe des Schmelzpunktes erklären läßt. Somit sind gerade die Werte der Austritts-

arbeit in der Nähe des Schmelzpunktes nicht sehr zuverlässig, wenn sie auch in guter Übereinstimmung mit der elektrischen Widerstandsänderung sind. Doch ist diese Ungewißheit keinesfalls so groß, daß sich aus ihr die Diskrepanz zwischen den photo- und glühelektrischen Daten erklären ließe.

Das Ergebnis 2 ist lediglich eine Bestätigung der Beobachtungen zahlreicher anderer Autoren, die unter zuverlässigen Bedingungen für verschiedene Metalle auch für den flüssigen Zustand (Hg) die Temperaturunabhängigkeit des Photoeffekts feststellten. Als Ergänzung kann auf Grund dieser Resultate hinzugefügt werden, daß dieses Gesetz auch für verschiedene Phasen ein und desselben Metalls gilt, solange keine Phasenänderung auftritt. Damit wird die Deutung der Temperaturabhängigkeit der glühelektrischen Konstanten für geschmolzene Metalle sehr wahrscheinlich, welche den Anstieg von b mit der steigenden Verdampfungsgeschwindigkeit erklärt.

Die Ergebnisse 3 bis 5 sind bereits diskutiert und haben photoelektrisch nur das Interesse, daß es unter günstigen Umständen möglich ist, allotrope Umwandlungen direkt zu verfolgen.

Am schwierigsten ist zu erklären, in welchem Zusammenhang die lichtelektrische Empfindlichkeit (unabhängig von λ_0) mit dem Zustand des Materials steht. Wäre nämlich das Verhältnis von eingestrahlter Energie und ausgelösten Elektronen für alle Phasen konstant, dann würde unter gegebenen Verhältnissen allein die Anregungsgrenze die Größe der Emission für jedes $\lambda < \lambda_0$ bestimmen. Dieses Verhältnis ändert sich aber, wenn sich die Phase ändert durch voneinander ganz unabhängige Ursachen. Man kann daher den gesamten „Nutzeffekt“ η der lichtelektrischen Emission in zwei Hauptkomponenten zerlegen: den optischen Nutzeffekt η_o und den elektrischen Nutzeffekt η_e, so daß $\eta = \eta_o \cdot \eta_e$ ist. η_o ist definiert als der Quotient von absorbierter und Gesamtstrahlung:

$$\eta_o = \frac{A}{S}.$$

Hier können erhebliche Unterschiede für verschiedene Frequenzbereiche auftreten (Fig. 2), und ebenso für dieselbe Frequenz bei Phasenänderung. Festes Zinn bei Zimmertemperatur ist ein Beispiel für die Werte, welche $da/d\lambda$ annehmen kann. Das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 3660$ Å würde die lichtelektrische Emission — falls in diesem Gebiet eine existierte — hier merklich beeinflussen. Beim Übergang in die flüssige Phase würde dann in diesem Bereich eine starke Diskontinuität auftreten, die ganz unabhängig von der Änderung in der

Austrittsarbeit wäre, da dieses Maximum für die flüssige Phase nicht besteht, also offenbar eine Struktureigenschaft des Zinns ist. Daraus folgt aber wiederum, daß, wenn die Struktur selbst sich ändert, sich auch die Absorptionskurve ändert. Leider liegen hierüber noch keine Untersuchungen vor.

η_0 ist aber außerdem noch durch die rein mikroskopische Struktur der Oberfläche bestimmt, „ihre Rauhigkeit". Diese existiert nur für den kristallinen, nicht für den geschmolzenen Körper, ist auch bei jeder einzelnen Kristallisation verschieden, besonders dann, wenn (wie in diesem Falle) die tatsächlich beleuchtete Oberfläche klein ist. So kann die Oberfläche z. B. beinahe zum schwarzen Körper werden, wenn eine lange Kristallfurche entsteht, die parallel mit dem Spaltbild verläuft und ungefähr dessen Länge hat, während ein Grat derselben Form das Licht an die Zellenwände reflektiert. Der Vergleich der Resultate von Hulburt und Erochin (l. c.) zeigt diesen Vorgang sehr gut.

Hieraus läßt sich erklären, daß für dieselbe Wellenlänge bei verschiedenen Beobachtungsreihen niemals genau dieselben Quotienten für die Emissionswerte der drei Phasen gefunden, zuweilen aber völlig abweichende Werte erhalten wurden. Als Beispiel dafür wurde die Kurve $\lambda = 2653$ Å ($\otimes$) in Fig. 11 gewählt. Während bei allen anderen Kurven die Emission der γ-Phase eine im Vergleich zur flüssigen geringere Emission zeigte, ist hier die Emission bedeutend höher, und nur ein anfängliches Abfallen während des Kristallisierens deutet auf die geringe Emissionsfähigkeit des γ-Zinns hin. In einem dieser Fälle (die selten auftraten) konnte eine tiefe Furche parallel mit dem Spalt beim Auseinandernehmen der Apparatur festgestellt werden. Der Unterschied zwischen diesen beiden Komponenten von η_0 ist also der, daß bei der Zustandsänderung die erstgenannte sich um denselben Betrag ändert, während die zweite jedesmal verschieden ausfällt und wahrscheinlich bei ein und demselben Versuch für die festen Phasen dieselbe ist.

Der elektrische Nutzeffekt ist definiert als der Quotient von emittierten Elektronen und in der Kathode absorbierter Strahlung. Also $\eta_e = J/A$. Bisher ist nichts darüber bekannt, ob und wie sich dieses Quantenäquivalent mit der Phase ändert. Sicher ist wohl, daß seine Temperaturabhängigkeit klein ist, wie aus der Temperaturunabhängigkeit des Gesamteffekts hervorgeht.

Leider läßt sich in der benutzten Apparatur nicht direkt entscheiden, ob eine Änderung der Emission auf eine Änderung des optischen oder elektrischen Nutzeffekts zurückzuführen ist. Aber indirekt läßt sich

wahrscheinlich machen, daß η_e sich bei Phasenänderung sogar erheblich ändert. Verfolgt man nämlich in Fig. 11 den Verlauf der Emission für $\lambda = 2803$ Å für die γ- und β-Phase, so fällt sofort auf, daß die Emission für β stets größer ist als für γ, trotzdem die Austrittsarbeiten das Gegenteil erwarten lassen. Dieser Unterschied kann unmöglich auf eine so große Änderung der Eigenschaften zurückgeführt werden, denn die Rauhigkeit ist nach Beendigung des Kristallisationsakts gegeben, und eine sichtbare Änderung der Oberflächenstruktur bei der Umwandlung konnte nicht beobachtet werden. Da in dem benutzten Frequenzgebiet kaum ein Unterschied zwischen dem Kristall und der Flüssigkeit hinsichtlich des Reflexionsvermögens besteht, so ist kaum eine wesentliche Änderung zwischen beiden Kristallphasen zu erwarten. Es bleibt also als einzige Erklärung, daß das Quantenäquivalent sich zwischen beiden Modifikationen ändert derart, daß die Modifikation mit der dichteren Packung (β) ein größeres Äquivalent besitzt als die weniger dichte (γ). Die Phase mit der größeren Austrittsarbeit besitzt das größere Quantenäquivalent, welche Aussage aber hier auf den festen Zustand beschränkt werden muß, da für den Übergang vom flüssigen in den festen Zustand eine Trennung von η_e und η_o nicht möglich ist.

Der Parallelismus zwischen dem glüh- und photoelektrischen Vorgang bei der Phasenänderung ist bemerkenswert, da auch dort eine größere Austrittsarbeit automatisch eine Vergrößerung von A mit sich bringt (s. oben).

Welche Bedeutung kommt nun η in dem photoelektrischen Emissionsgesetz zu? Es hat sich bei allen zuverlässig erscheinenden Kurven für $J = f(\lambda)$ ergeben, daß die Intensität J für eine einmal gegebene Oberfläche in folgender Beziehung von der Wellenlänge abhängt, sobald λ weit genug von λ_0 entfernt ist:

$$J = A \cdot e^{-b \cdot \lambda}.$$

Oder logarithmiert:

$$\lg J = \lg A - b \cdot \lambda.$$

Das heißt, daß der Logarithmus der Emission in guter Annäherung — wie Fig. 9 zeigt — eine lineare Funktion der Wellenlänge ist, sobald λ genügend kleiner ist als die Grenzwellenlänge. Durch die Konstanten A und b ist die Lage der logarithmischen Geraden bestimmt, A ergibt den Schnittpunkt mit der Ordinate für $\lambda = 0$ und b die Neigung. Die Messungen ergeben in guter Annäherung, daß die Neigung der logarithmischen Geraden konstant ist, d. h. daß sie — wenn überhaupt — nicht

so stark durch eine Änderung der Austrittsarbeit beeinflußt wird, daß bei der geringen Änderung beim Phasenwechsel des Zinns ein Unterschied bemerkt werden kann. Der Wert der Konstanten b kann berechnet werden, da

$$b = \frac{\lg J_1 - \lg J_2}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

wo J_1 und J_2 die zu λ_1 und λ_2 gehörigen Emissionswerte sind, und ergibt für den vorliegenden Fall (Kurve II in Fig. 9) 25000, wenn λ in Millimetern gemessen wird. Da alle gemessenen Kurven dasselbe b zeigen, so kann η nur in der Konstanten A enthalten sein, was durchaus plausibel erscheint, da eine Vergrößerung des Quantenäquivalents unter sonst gleichen Bedingungen nicht anders wirkt als eine Vergrößerung der Kathodenoberfläche.

Unter dieser Voraussetzung sind die in Fig. 9 dargestellten Kurven aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial ausgesucht worden. Da der Absolutwert der Photoemission am kristallinen Stoff im Vergleich zum Absolutwert vom flüssigen nichts aussagt, so wurden Kurven genommen, die bei einer geänderten Elektrometerempfindlichkeit bei der kürzesten Wellenlänge (2301 Å) zufällig angenähert dieselben Emissionswerte hatten, d. h. wo sich die Kurven der drei Phasen nicht überschnitten. Diese Darstellung wurde nur gewählt, um den Verlauf der Austrittsarbeiten mit der Phasenänderung übersichtlicher zu machen.

Um zum Schluß zu der eingangs aufgeworfenen Frage zurückzukommen, so scheint es, daß dem Quantenäquivalent η die Konstante A im Richardsonschen Gesetz gegenübersteht, wie sich auch die photoelektrischen und glühelektrischen Austrittsarbeiten entsprechen. Sowohl η und A als auch λ_0 und b werden bei der Phasenänderung im gleichen Sinne geändert, aber der Wert der Änderung ist nach den bisherigen Messungen in beiden Fällen stark verschieden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Millikan für sein Interesse an der Arbeit und die Bereitwilligkeit, mit der mir alle Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung gestellt wurden, meinen Dank auszusprechen, ferner dem International Education Board, das mir für einen Teil der Zeit den Aufenthalt am Institut ermöglichte. Ebenso habe ich Herrn McMillan bestens für seine wertvolle Hilfe während des ersten Jahres zu danken.

Pasadena (Californien), Norman Bridge Laboratory of Physics.

Über die relativen Intensitäten der Starkeffektkomponenten von H_β und H_γ*.

Von **H. Mark** und **R. Wierl** in Ludwigshafen a. Rh.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928.)

Es wird experimentell nachgewiesen, daß die Intensitätsverteilung der Starkeffektkomponenten wesentlich von Feldrichtung und Bewegungszustand der leuchtenden Atome abhängt.

Einleitung. Die erste Bestimmung der relativen Intensitäten der im elektrischen Felde zu beobachtenden Feinzerlegungskomponenten der Wasserstoff-Balmerlinien hat Stark** durchgeführt. Das Problem schien im wesentlichen abgeschlossen, als die korrespondenzmäßige Abschätzung der Intensitäten nach der Bohrschen Theorie durch Kramers*** eine befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund lieferte. Im Verlauf einer etwas anders gerichteten Untersuchung waren wir zur Ausbildung einer Kanalstrahlröhre gelangt, die sehr kurze Belichtungszeiten zuließ. Es gelang uns, brauchbare Aufspaltungsbilder schon in wenigen Minuten zu erhalten. Dadurch eröffnete sich die Möglichkeit für ein sehr viel eingehenderes Studium des Starkeffekts, weil eine weitgehende Veränderung der Versuchsbedingungen leichter durchzuführen war.

Eine solche tiefer gehende Untersuchung schien auch deswegen erwünscht, weil die von E. Schrödinger**** nach der Wellenmechanik berechneten Intensitäten gegenüber den Starkschen Messungen gewisse „Reziprozitäten" zeigen. In einigen Fällen ist nämlich bei H_α, H_β und H_γ das Intensitätsverhältnis zweier benachbarter Komponenten in Experiment und Theorie umgekehrt. Andererseits hat P. S. Epstein† ebenfalls nach der Wellenmechanik Intensitäten berechnet, die von den Schrödingerschen abweichen, mit den Starkschen Messungen hingegen qualitativ übereinstimmen. Daß die Abweichungen bei Schrödinger auch bei der Weiterführung der Intensitätsberechnung durch die Berücksichtigung der Eigenfunktionen in erster Näherung bestehen bleiben, hat

---

* Vgl. Naturwissenschaften **16**, 725, 1928. Die wesentlichen Resultate dieser Arbeit wurden von R. Wierl auf der Gauvereinstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Ludwigshafen a. Rh. am 26. Oktober 1928 vorgetragen.

** J. Stark, Ann. d. Phys. **48**, 193, 1915.

*** Intensities of Spectral Lines, Kopenhagener Akademie 1919.

**** E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik, S. 468ff. 1. Aufl.

† P. S. Epstein, Phys. Rev. **28**, 695, 1926.

W. Zimmermann* gezeigt. Die Fig. 1 enthält die relativen Intensitäten dreier Aufspaltungsbilder: 1. nach der Messung von Stark, 2. nach der Berechnung von Epstein, 3. nach der Berechnung von Schrödinger.

Bei den parallel zum zerlegenden elektrischen Felde schwingenden Komponenten (p-Komponenten) von H_β ist nach der Starkschen Messung die Komponente mit der Bezifferung $\Delta = 10$ in qualitativer Übereinstimmung mit Epsteins Rechnung intensiver als die Komponente $\Delta = 8$, während die Schrödingersche Rechnung $\Delta = 8$ intensiver

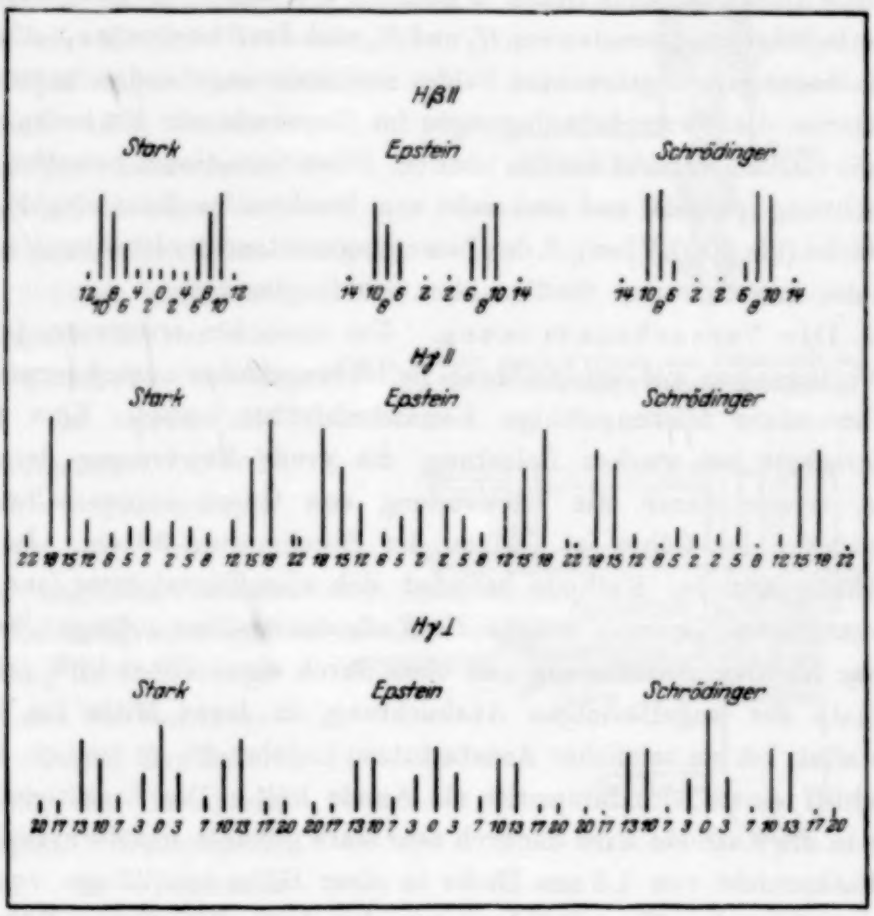


Fig. 1.

als $\Delta = 10$ liefert. Bei der senkrecht schwingenden Intensität (s-Komponenten) von H_β tritt keine Reziprozität auf. Bei den p-Komponenten von H_γ ist $\Delta = 5$ nach Schrödinger stärker als $\Delta = 2$, während nach Stark und nach Epstein** $\Delta = 2$ intensiver als $\Delta = 5$

* W. Zimmermann, 1928; unveröffentlicht. Wir verdanken diese Kenntnis einer freundlichen mündlichen Mitteilung von Herrn Geheimrat Sommerfeld.

** P. S. Epstein, a. a. O. In einer vorläufigen Mitteilung, Nature **118**, 444, 1926, hingegen $\Delta = 5$ intensiver als $\Delta = 2$.

ist. Bei den s-Komponenten von H_γ endlich zeigen beide Theorien gegenüber dem Experiment eine reziproke Abweichung bei den Komponenten $\Delta = 10$, $\Delta = 13$.

Neuere experimentelle Bestimmungen der Intensitäten für die Komponenten von H_β und H_γ liegen in mehreren Arbeiten von J. St. Foster* vor. Sie sind alle mit Hilfe der Lo Surdo-Methode durchgeführt worden, die uns aber bei der Untersuchung feinerer Intensitätsprobleme nicht mehr ausreichend zu sein scheint.

Alle diese Umstände ließen es nützlich erscheinen, die Intensitäten der Feinzerlegungskomponenten von H_β und H_γ nach der Starkschen Methode des vom Entladungsrohr getrennten Feldes nochmals eingehend zu untersuchen, weil hierbei die Versuchsbedingungen im Gegensatz zur Kathodenschichtmethode vielfach variiert werden können. Diese Variationen betreffen: 1. die Feldrichtung (parallel und senkrecht zum leuchtenden Kanalstrahl), 2. die Feldstärke (bis 400 kV/cm), 3. den Bewegungszustand der leuchtenden Atome (ruhendes und bewegtes Stoßleuchten, Abklingleuchten).

1. Die Versuchsanordnung. Um auch bei erschwerenden Versuchsbedingungen mit annehmbaren Belichtungszeiten auszukommen, war eine besonders leistungsfähige Kanalstrahlröhre nötig. Eine Hauptschwierigkeit bei starker Belastung, die große Erwärmung der Rohrwände, wurde durch die Verwendung von Quarz ausgeschaltet. Die Gesamtlänge der Röhre ist 1,20 m, der Durchmesser 30 mm. In 80 cm Entfernung von der Kathode befindet sich eine Tantalplatte (aus einem Glühventil von Siemens), welche die Kathodenstrahlen abfängt. Sie wird an einer leichten Aufhängung von oben durch einen Glasschliff gehalten. Unterhalb der kugelförmigen Ausbuchtung, in deren Mitte die Tantalplatte sitzt, ist ein seitlicher Ansatzstutzen angebracht, an dem ein kleiner Glasschliff einen Aluminiumstift als Anode hält. Die Einkittstelle der Röhre in die Kathode wird dadurch sehr stark gekühlt, daß die zylindrische Siegellackschicht von 1,5 mm Dicke in einer Höhe von 25 mm von einer intensiv wirkenden Mantelkühlung umgeben ist. Mit diesem Röhrentyp konnte im Dauerbetrieb bis an die Belastbarkeitsgrenze der verwendeten Siemens-Stabili-Voltanlage gegangen werden. Gewöhnlich betrug die Belastung 60 mA bei einer Spannung von 25 kV, für kurze Zeit bis 120 mA bei 20 kV.

Die Kathode ist in den Fig. 2 u. 3 im oberen Teil im Schnitt gezeichnet. Sie ist aus Messing gedreht, mit einem Kanal von 4 bis 5 mm Breite.

* J. St. Foster, Astrophys. Journ. **62**, 229, 1925; Phys. Rev. **23**, 667, 1926; Nature **118**, 592, 1926.

Unterhalb des Kühlmantels ist bis in den Kanal ein seitlicher Stutzen angesetzt, der zur Pumpleitung führt. Die Stirnfläche ist mit einer Aluminiumplatte bedeckt. Durch eine besonders sorgfältige Hochglanzpolitur dieser Platte werden die störenden Gasausbrüche in der Röhre („Flackern") auch bei sehr hoher Belastung vermieden. An die Endfläche der Kathode ist der Spaltträger verschraubt. Die Dimensionen der auswechselbaren Aluminiumspalte waren gewöhnlich 5 mm lang, 0,4 mm breit und 0,5 mm tief, bei den Abklingversuchen 0,1 mm breit. Es wurde mit einem Aggregat von Volmerschen Quarzpumpen gepumpt. Da diese im Kanal angriffen, wurde eine befriedigende Gastrennung für Entladungsraum und Beobachtungsraum erreicht. Zur Untersuchung des Leuchtens bewegter Wasserstoffatome im Feldraum wurden Wasserstoffkanalstrahlen in den mit Stickstoff von 2 bis $3 \cdot 10^{-2}$ mm Hg-Druck erfüllten Feldraum hineingeschossen. Zur Untersuchung des ruhenden Wasserstoffleuchtens wurde Wasserstoffgas von demselben Druck durch Bombardement mit schnellen Stickstoffkanalstrahlen zum Leuchten im Felde angeregt. Bei den Abklingaufnahmen

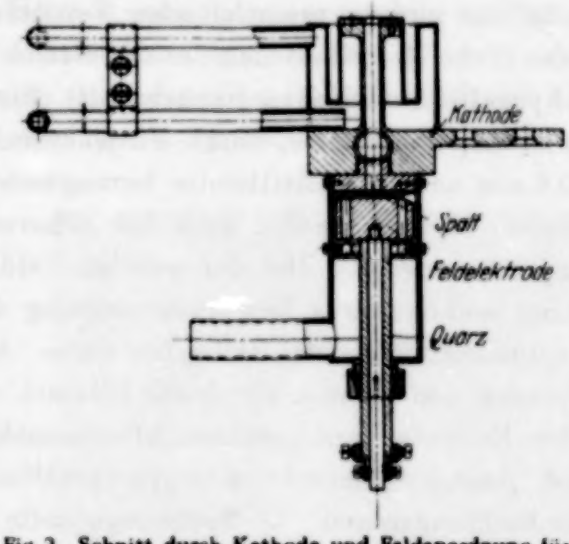


Fig. 2. Schnitt durch Kathode und Feldanordnung für den Fall: Feldrichtung ∥ Kanalstrahlrichtung.

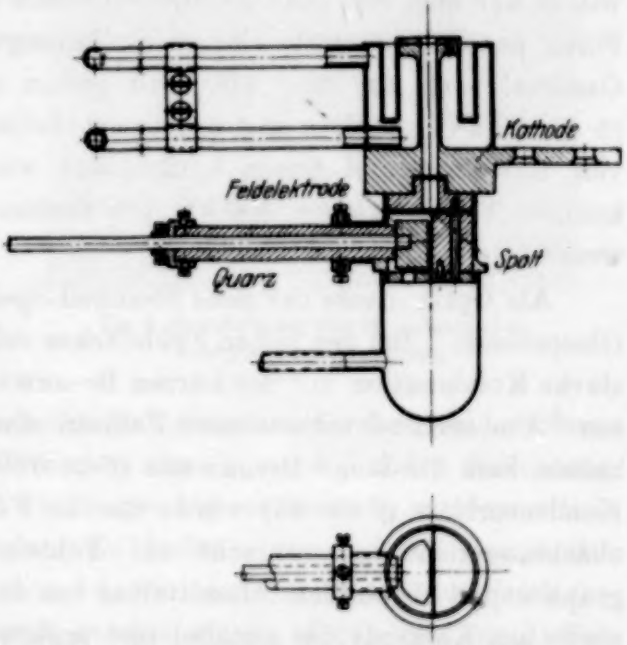


Fig. 3. Schnitt durch Kathode und Feldanordnung für den Fall: Feldrichtung senkrecht zur Kanalstrahlrichtung.

evakuierten zwei Gaede-Stahldiffusionspumpen den Feldraum bis auf 10^{-4} mm Hg.

Das Feld kam in zwei Richtungen, parallel und senkrecht zur Bewegungsrichtung des Kanalstrahls, zur Anwendung. Die Parallelanordnung (Fig. 2), die nur zu orientierenden Versuchen diente, entspricht bis auf unwesentliche Modifikationen der von Stark angegebenen (bei uns Kanalstrahl parallel zum Spektrographenspalt). Ein mit Pumplöchern versehener Aluminiumzylinder wird, durch ein Quarzrohr isoliert und gehalten, bis auf 0,6 mm an die Austrittsfolie herangeschoben. Durch Umgeben mit geerdeten Wänden werden auch bei höheren Drucken selbständige Entladungen vermieden. Bei der zweiten Feldanordnung (Fig. 3) — Feldrichtung senkrecht zur Bewegungsrichtung der leuchtenden Atome — ist die spannungzuführende halbzylindrische Aluminiumelektrode in einer Entfernung von 0,5 mm, durch ein Quarzrohr isoliert, einem mit der geerdeten Kathode verschraubten Aluminiumhalbzylinder gegenüber angeordnet. Auch hier unterdrücken geerdete Platten selbständige Entladungen im Beobachtungsraum. Als Spannungsquelle für das zerlegende Feld dient eine Influenzmaschine (20 Platten), deren Spannung in ähnlicher Weise wie es der eine von uns* an anderer Stelle angegeben hat, durch ein den Polen parallel gelegtes kleines Entladungsrohr mit fein regulierbarem Gasdruck auf ungefähr 100 Volt genau auf dem notwendigen Werte (5 bis 20 kV) gehalten und mit einem statischen Hochspannungsvoltmeter von Hartmann und Braun kontrolliert wurde. Mit dieser Anordnung konnten Felder bis zu 400 kV pro Zentimeter einwandfrei angewendet werden.

Als Optik diente der neue Steinheil-Spektrograph GH 1928, mit drei Glasprismen. Bei den hohen Feldstärken reichte im allgemeinen die lichtstarke Kombination mit der kurzen Brennweite ($f = 195$) für H_β und H_γ aus. Um auch bei schwächeren Feldern eine Feinzerlegung bei H_β zu erhalten, kam die lange Brennweite ($f = 650$) zur Anwendung. Mit einer Kondensorlinse ($f = 45$) wurde der im Felde leuchtende Strahl — Beobachtungsrichtung senkrecht zur Feldrichtung — auf den Spektrographenspalt abgebildet. Unmittelbar vor dem Spalt legte eine Wollastonplatte aus Kalkspat das parallel und senkrecht schwingende Licht nebeneinander. Auf diese Weise wurden auf einmal nur die Parallel- oder nur die Senkrechtkomponenten aufgenommen. Es wird jedoch bei der Parallelfeldanordnung die p-Intensität gegenüber der s-Intensität, bei der

* R. Wierl, Ann. d. Phys. **82**, 563, 1927.

Senkrechtfeldanordnung die s-Intensität gegenüber der p-Intensität durch Reflexion an den Prismenwänden des Spektrographen geschwächt, so daß jede an und für sich für eine günstige Schwärzung eine andere Belichtungszeit erfordert. Als Plattenmaterial wurde im allgemeinen die für Spektralzwecke sehr brauchbare Agfa-Ultra-Spezialplatte verwendet; zu Kontrollaufnahmen wurden noch fünf andere Fabrikate benutzt.

Die Belichtungszeiten waren dank der hohen Belastbarkeit der Röhre sehr günstig; mit der lichtstarken Optik wurden Feinzerlegungsbilder in

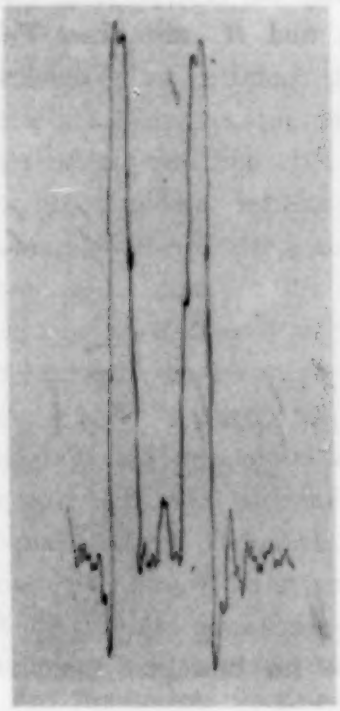


Fig. 4. Registrierung für H_β p-Intensität. Feld ∥ Bewegungsrichtung.

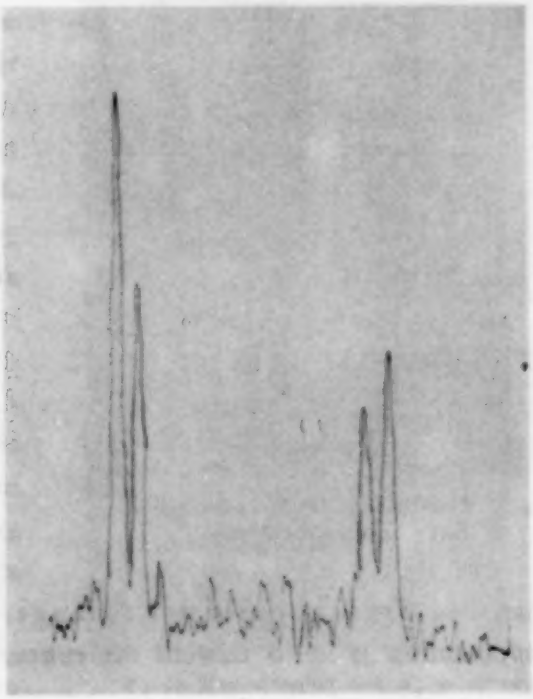


Fig. 5. Registrierung für H_γ p-Intensität. Feld ∥ Bewegungsrichtung.

5 bis 10 Minuten erhalten, auch die Aufnahmen des ruhenden Leuchtens und des Abklingleuchtens erforderten nur 1 bis 2 Stunden Belichtung.

Zur Umrechnung der Schwärzungen auf Intensitäten wurden mittels des diffus gestreuten Lichtes einer Kohlenfadenlampe, deren Temperatur zu 1800° pyrometrisch gemessen und deren Intensitätsverteilung gleich derjenigen eines schwarzen Körpers gesetzt wurde, durch ein unmittelbar vor dem Spalt angebrachtes Stufenfilter (Quarzplättchen mit aufgestäubten Platinschichten bekannter Durchlässigkeit) hindurch mit gleicher Belichtungszeit Intensitätsmarken gedruckt.

Die Aufspaltungsbilder wurden querdurch mit einem selbstregistrierenden lichtelektrischen Photometer durchgemessen, die Marken längs-

durch an den Stellen der äußeren Komponenten unter den gleichen Verhältnissen des Photometers. Daraus wurden in einfacher Weise die relativen Intensitäten der Komponenten bestimmt. Weiter unten werden wir ein Beispiel unseres Ausmeßverfahrens ausführlicher behandeln.

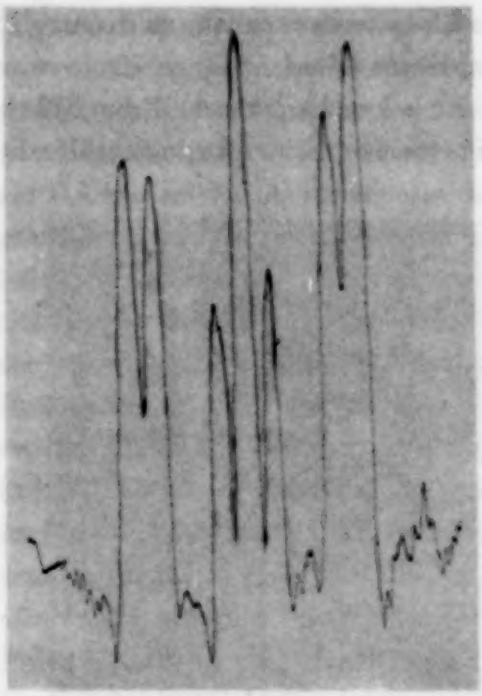


Fig. 6. Registrierung für H_γ s-Intensität. Feld ∥ Bewegungsrichtung.

2. Die Ergebnisse. Unsere Untersuchungen der Intensitätsverteilung des Aufspaltungsbildes von H_β und H_γ mit einer Feldrichtung parallel zum leuchtenden oder anregenden Kanalstrahl hatten für uns nur orientierenden Charakter und wurden abgeschlossen, als die Photogramme auch bei 200 kV/cm im allgemeinen qualitative Übereinstimmung mit dem Starkschen Befund bei 104 kV/cm ergaben. Fig. 4 zeigt eine Registrierung der Parallelintensität von H_β: die Komponenten $\Delta = 10$ sind in Übereinstimmung mit Stark und entgegen der Forderung der Schrödingerschen Rechnung stärker als die Komponenten $\Delta = 8$ sowohl für ruhendes wie für bewegtes Leuchten.

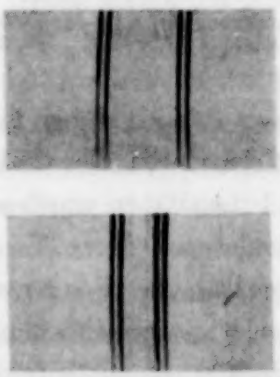


Fig. 7. H_β, p- u. s-Intensität. Feld ⊥ Bewegungsrichtung.

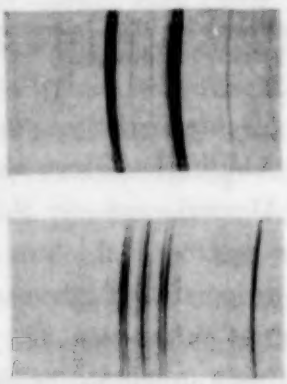


Fig. 8. H_γ, p u. s-Intensität. Feld ⊥ Bewegungsrichtung.

Eine Abweichung gegenüber den Starkschen Daten besteht auf unseren Spektrogrammen bei der p-Intensität von H_γ für das Verhältnis $\Delta 5/\Delta 2$,

welches bei Stark nahezu aber kleiner als 1, bei uns nahezu aber größer als 1 ist. (vgl. Fig. 5). Die Senkrechtintensität von H_γ zeigt eine Reziprozität zur Theorie bei den Komponenten $\Delta = 13$ und $\Delta = 10$ (Fig. 6). Das Überwiegen der Intensität der langwelligen Komponenten über die kurzwelligen, das in den Fig. 4, 5 und 6 deutlich zu sehen ist, rührt von der Intensitätsdissymmetrie her, welche bei gleichsinnig parallel mit den Kanalstrahlen verlaufender Feldrichtung auftritt*.

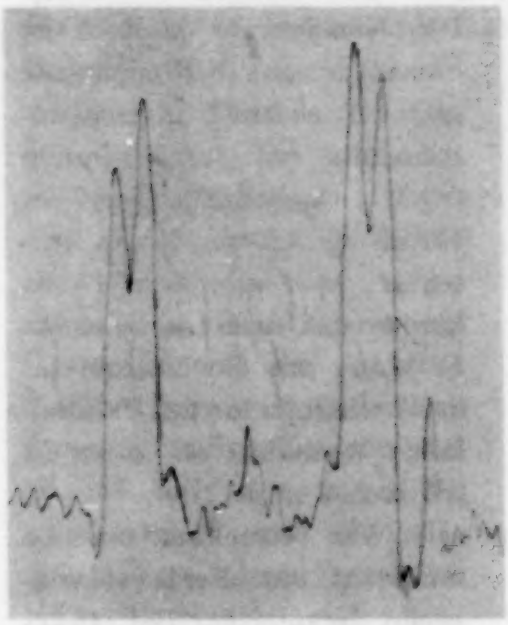


Fig. 9. Registrierung von H_β p-Intensität. Feld ⊥ Bewegungsrichtung.

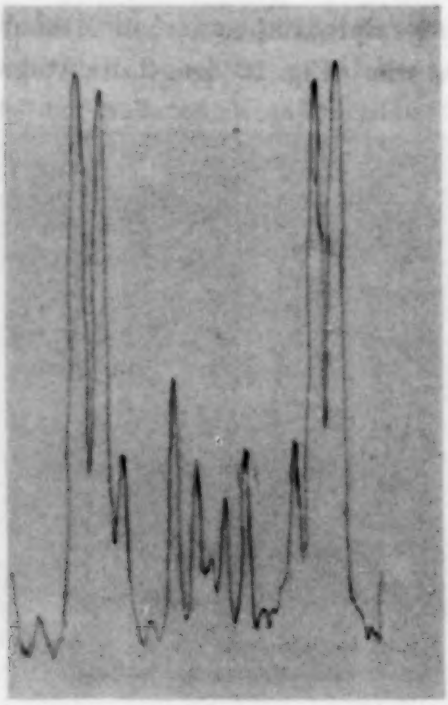


Fig. 10. Registrierung von H_γ p-Intensität. Feld ⊥ Bewegungsrichtung.

Während wir also bei der Parallelfeldanordnung qualitative Übereinstimmung mit dem Starkschen Befund haben, ergaben unsere Untersuchungen mit der Senkrechtfeldanordnung eine neue Intensitätsverteilung des Aufspaltungsbildes. Die Fig. 7 u. 8 zeigen in doppelter Vergrößerung Originalaufnahmen der p- und s-Komponenten von H_β und H_γ bei einer Feldstärke von 230 kV/cm. Die ganz schwachen Komponenten treten nicht merkbar auf; bei längerer Belichtung wären die uns hier interessierenden starken Komponenten in einen für die Intensitätsmessung ungünstigen Schwärzungsbereich gekommen. — Treten die rasch bewegten leuchtenden Wasserstoffatome in ein zu ihrer Bewegungsrichtung senk-

* Vgl. R. Wierl, a. a. O.

recht gerichtetes Feld ein, so ist die Intensitätsverteilung der Feinzerlegungskomponenten bei Beobachtung senkrecht zum Feld (Quereffekt) in Übereinstimmung mit der von der Schrödingerschen Rechnung geforderten für die parallel schwingende Intensität von H_β und H_γ, während die senkrecht schwingende Intensität von H_γ ihre abweichende Verteilung beibehält. Fig. 9 zeigt die Registrierungen der p-Komponenten von H_β: die Komponente $\Delta = 8$ ist hier intensiver als die Komponente $\Delta = 10$. Im Gegensatz zur Starkschen Anordnung tritt also bei dieser Feldrichtung eine Reziprozität zwischen Messung und der Theorie nach Schrödinger nicht ein. Fig. 10 zeigt die Registrierung der p-Komponenten von H_γ. Die Komponente $\Delta = 5$ ist intensiver als die Komponente $\Delta = 2$, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Forderung der Wellenmechanik. Das Verhältnis der äußeren Komponenten $\Delta = 18$ und $\Delta = 15$ ist kleiner und damit in besserem Einklang mit der Theorie als das Verhältnis für den Parallelfall. Weiterhin ist $\Delta = 12$ schwächer $\Delta = 5$.

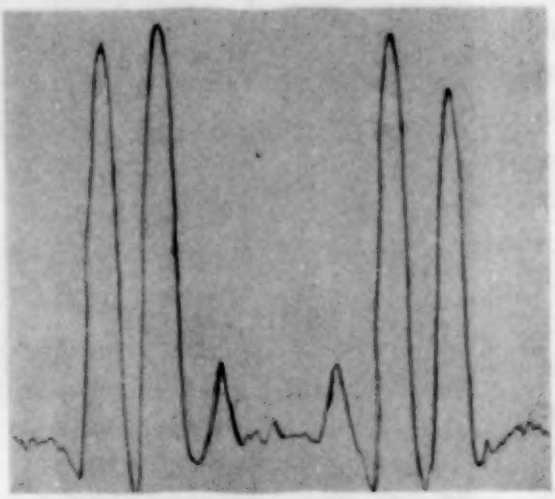


Fig. 11. Registrierung von H_β s-Intensität. Feld ⊥ Bewegungsrichtung.

Wir betrachten nun die senkrecht zum Felde schwingende Intensität. Bei H_β-s-Komponenten ist kein qualitativer Widerspruch in den Intensitätsangaben zwischen Stark und Schrödinger. Auch unsere Registrierphotometerkurven dafür (Fig. 11) zeigen die verlangte Abstufung der Intensitäten (vgl. aber für das quantitative Intensitätsverhältnis $\Delta = 4 : \Delta = 6$ die spätere Tabelle). Hingegen weist die Intensitätsverteilung für die senkrecht schwingenden Komponenten $\Delta = 13$ und $\Delta = 10$ bei H_γ einen Widerspruch mit der theoretisch geforderten Verteilung auf. In Übereinstimmung mit dem Befund bei der Anordnung Feld parallel Kanalstrahl, ist die Komponente $\Delta = 13$ intensiver als die Komponente $\Delta = 10$ (vgl. Fig. 12), während hier sowohl die Schrödingersche wie die Epsteinsche Rechnung die Komponente $\Delta = 10$ etwas intensiver als die Komponente $\Delta = 13$ fordert.

Die obigen qualitativen Angaben gelten, wie gesagt, für den Fall, daß wir das Leuchten bewegter Wasserstoffatome im elektrischen Felde

untersuchen. Wir gehen nunmehr zur Betrachtung des Leuchtens von Wasserstoffatomen über, die, selbst in Ruhe, durch Stickstoffkanalstrahlen zur Emission im elektrischen Felde angeregt werden. Fig. 13 zeigt die Registrierung für die Parallelintensität von H_β „ruhend". Wie bei der Feldrichtung parallel zur Richtung der Kanalstrahlen (vgl. Fig. 4), ist auch bei dieser Feldanordnung für das ruhende Leuchten entgegen der Forderung der Schrödingerschen Theorie die Komponente $\Delta = 10$ intensiver als $\Delta = 8$. Die starke Linie rechts im Photometerbild stammt von einer Verunreinigung. — Während für die p-Komponenten von H_β beim Übergang vom bewegten zum ruhenden Leuchten zweifellos eine Umkehrung des Intensitätsverhältnisses der äußeren Komponenten festgestellt wurde (es wurden die Aufnahmen der ruhenden und der bewegten Intensität unmittelbar hintereinander ohne eine Änderung an der Optik oder an der Apparatur, abgesehen von der Führung der Gaszuströmung, auf derselben Platte erledigt), ist eine sichere Messung für die p-Komponenten $\Delta = 5$ und $\Delta = 2$ von H_γ nicht möglich, weil die vielen Fremdlinien, deren Intensität bei der Untersuchung des ruhenden Wasserstoffleuchtens sehr groß ist, im Aufspaltungsbild von H_γ sehr stören. Auch eine Inhomogenisierung des Feldes durch Schiefstellen der spannungtragenden Elektrode, wodurch, wie bei der Lo Surdo-Methode, eine Überschneidung der vom Felde unbeeinflußten Verunreinigungslinien mit den Effektkomponenten erreicht wird, eine Methode, die von uns gelegentlich mit Erfolg angewandt wurde, führte hier nicht zum Ziele. Mit Sicherheit ließ sich dagegen feststellen, daß das Verhältnis $\Delta 18/\Delta 15$ beim ruhenden Leuchten von H_γ größer ist als beim bewegten.

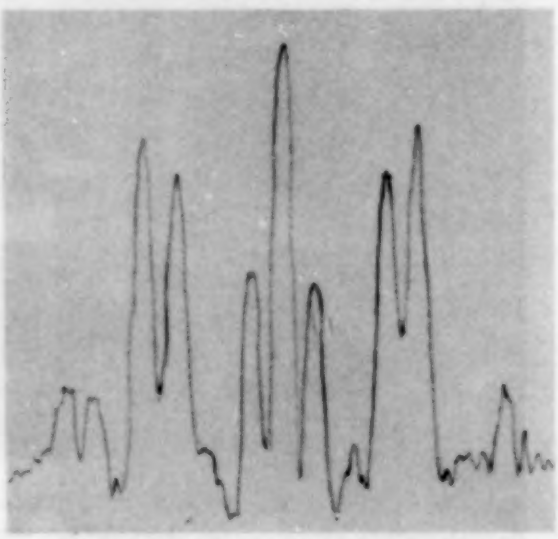


Fig. 12. Registrierung von H_γ s-Intensität. Feld ⊥ Bewegungsrichtung.

Es sei noch eine Bemerkung angefügt über die fragliche Komponente $\Delta = 0$ bei der s- und p-Intensität von H_β*, die der Theorie nach

* Vgl. J. Stark in Wien-Harms Handbuch XXI, S. 427; St. Foster, a. a. O.; Kiuti, Japan. Journ. of Phys. **4**, 13, 1925.

verboten ist, in unseren Spektrogrammen jedoch häufig auftritt. Daß diese unverschobene Linie ihre Entstehungsursache in Störungen hat, glauben wir so bewiesen zu haben: eine Aufnahme, Fig. 14, die an und für sich stark überbelichtet ist (die tatsächlich intensitätsverschiedenen äußeren Komponenten haben wegen der Sättigung der photographischen Schicht gleiche Höhe in der Registrierung), zeigt keine Andeutung der unbeeinflußten Komponente, obwohl diese auf anderen Aufnahmen intensiv auftritt. Bei der Belichtung dieser Platte haben wir nun besonders sorgfältig darauf geachtet, daß das Entladungsrohr nicht „flackert". Die

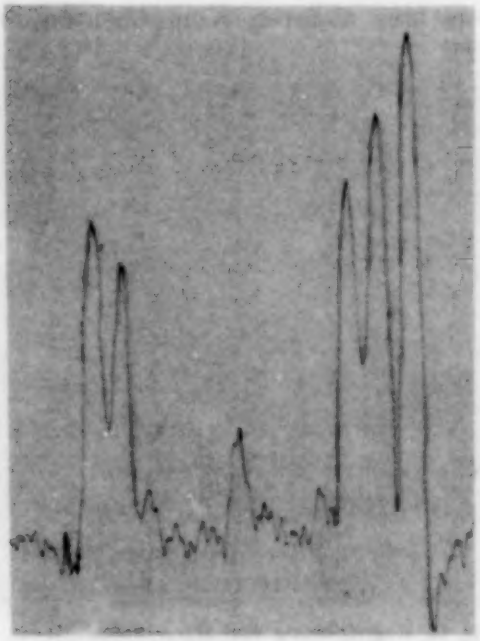


Fig. 13. Registrierung von H_β p-Intensität. Feld ⊥ Stoßrichtung. Ruhendes Leuchten.

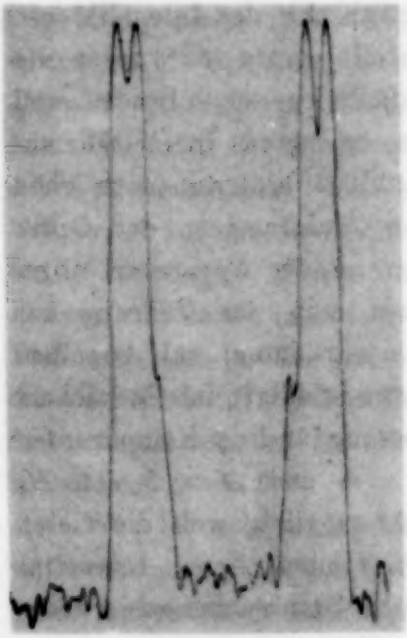


Fig. 14. Registrierung von H_β p-Intensität. Die unbeeinflußte Linie (Mittelkomponente) fehlt.

plötzlichen Stromstöße in der Entladungsröhre bringen offenbar Störungen im Beobachtungsraum und geben so Anlaß zur Andeutung der unbeeinflußten Linie. Es sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, sie mit der Linie Fe I 4859,75 (Verunreinigung des Al) zu identifizieren.

Eine Variation der Feldstärke in den Grenzen von 100, 152 und 244 kV/cm zeigt nach der Ausmessung der in Fig. 15 abgebildeten Registrierkurven keine merkbaren Einflüsse auf die Intensitätsverteilung. Die Ursache des Unterschiedes gegenüber den Starkschen Messungen bei 104 kV/cm liegt also jedenfalls nicht in der Feldstärke. Auffallend ist an Fig. 15 zunächst die Änderung des Absolutwertes der Schwärzung der langwelligen Komponenten mit der Feldstärke. Diese Frage wollen

wir, gleichzeitig zur Erläuterung des von uns angewandten Intensitätsmeßverfahrens, an Hand der Kurven (Fig. 16), näher diskutieren. Rechts liegen die Photometerkurven für die Intensitätsmarken der Komponenten

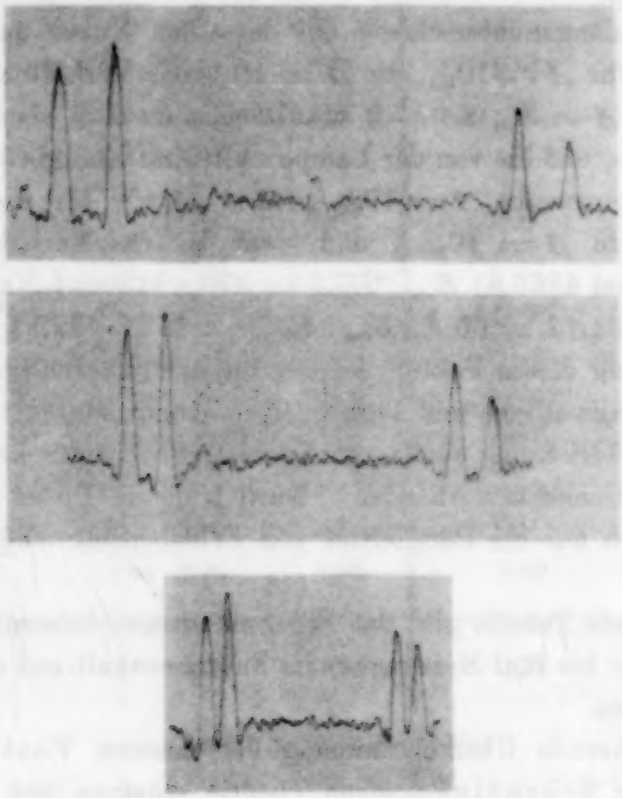


Fig. 15. Registrierung von H_β p-Intensität. Feldstärken 244, 152 und 100 kV/cm. Feld ⊥ Bewegungsrichtung.

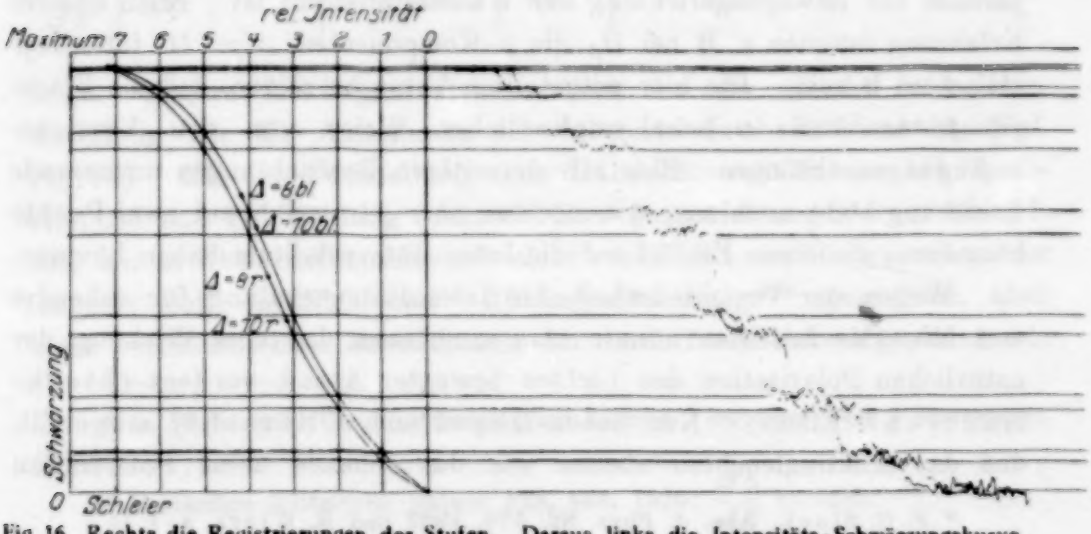


Fig. 16. Rechts die Registrierungen der Stufen. Daraus links die Intensitäts-Schwärzungskurve konstruiert, ohne Berücksichtigung der Energieverteilung.

$\Delta = 10_{blau}$ und $\Delta = 10_{rot}$. Im linken Teil sind daraus für beide Wellenlängen die Intensitätsschwärzungskurven gezeichnet. Nach Eintragung der Schwärzungswerte der verschiedenen Komponenten auf der ihnen zugehörigen Kurve ($\Delta = 8$ und $\Delta = 10$ sind jeweils wegen der kleinen Wellenlängenunterschiede auf derselben Kurve aufgetragen) ist zum Beispiel für $\Delta = 10_{blau}$ zu $\Delta = 10_{rot}$ das Verhältnis 7,7 : 6,3, für $\Delta = 8_{blau}$ zu $\Delta = 8_{rot}$ 8,4 : 7,2 abzulesen. Es muß aber noch berücksichtigt werden, daß die von der Lampe emittierte Energie für die Wellenlänge der Komponente $\Delta = 10_{rot}$ größer ist als für die Wellenlänge der Komponente $\Delta = 10_{blau}$, und zwar ist das Verhältnis ungefähr ($\Delta\lambda = 75$ Å bei 4860 Å) $E_{rot} : E_{blau} = 375 : 313 = 1{,}20$, für die Komponente $\Delta = 8$ ($\Delta\lambda = 60$ Å) $E_{rot} : E_{blau} = 372{,}5 : 322{,}5 = 1{,}15$. Bei Berücksichtigung dieses Faktors ist das Intensitätsverhältnis für die entsprechenden langwelligen und kurzwelligen Komponenten nahezu 1. Es ist also bei Feldrichtung senkrecht Kanalstrahlrichtung keine merkbare Intensitätsdissymmetrie vorhanden. Nach früheren Untersuchungen* ist eine solche auch nur bei Parallelität von Feldrichtung und Stoßrichtung zu erwarten.

Die folgende Tabelle gibt das Ergebnis unserer Intensitätsmessungen (Mittel aus vier bis fünf Messungen) im Zusammenhalt mit den bisherigen Literaturangaben.

Die annähernde Übereinstimmung der neueren Fosterschen Messungen mit der Schrödingerschen Theorie scheinen uns mit den vorliegenden Ergebnissen schwer vereinbar zu sein, denn sie sind mit der Lo Surdo-Methode gewonnen, bei der die Feldrichtung im wesentlichen parallel zur Bewegungsrichtung der Wasserstoffatome ist. Nach unserer Erfahrung müssten z. B bei H_β die p-Komponenten $\Delta = 10$ intensiver als $\Delta = 8$ sein. Die hier mitgeteilten Versuche zeigen, daß die Starkeffektintensitäten in sehr empfindlicher Weise von den Versuchsbedingungen abhängen. Eine alle derzeitigen Beobachtungen umfassende Erklärung steht noch aus, wir möchten aber jetzt schon auf zwei Punkte hinweisen, die einen Einfluß auf die Intensitätsverteilung haben könnten.

Wegen der Verschiedenheit der Intensitätsverteilung für ruhendes und bewegtes Leuchten könnte man annehmen, daß eine Wirkung der natürlichen Polarisation des Lichtes bewegter Atome vorliegt (Stark-Lunelund-Effekt). Nun haben Döpel und v. Hirsch** mitgeteilt, daß das Abklingleuchten ebenso wie das ruhende keine Polarisation

* F. G. Slack, Ann. d. Phys. **82**, 576, 1927 und R. Wierl, a. a. O.

** R. Döpel und R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. **82**, 16, 1927.

	Stark	Foster	Schrödinger	Epstein	Vorliegende Untersuchung	
					Feld ⊥ Strahl bewegt. Leuchten	1) = Feld ⊥ Strahl ruhend. Leuchten 2) = Feld ∥ Strahl
H_β ∥ $\frac{J8}{J10}$	0,79*	1,00	1,06	0,73	1,10	0,85 1)
H_γ ∥ $\frac{J18}{J15}$	1,50	—	1,14	1,50	1,15	1,36 2)
$\frac{J5}{J2}$	0,94	—	1,23	0,77**	1,32	> 1 2)
H_β ⊥ $\frac{J6}{J4}$	1,30	1,59	1,55	1,23	1,27	—
H_γ ⊥ $\frac{J13}{J10}$	1,42	—	0,94	0,98	1,10	1,13 2)
$\frac{J0}{J3}$	2,25	—	3,07	1,74	1,71	1,75 2)
Zusatz bei der Korrektur						
H_α ∥ $\frac{J3}{J4}$	0,93		1,35	0,77	1,32	—
$\frac{J3}{J2}$	1,10		3,15	1,25	3,22	—

zeigt. Unsere Abklingaufnahmen haben nun die gleiche Intensitätsverteilung wie die Aufnahmen der ruhenden Intensität von H_β (vgl. Fig. 13). Mit der Feststellung eines Intensitätsverhältnisses bei H_β abklingend und Feldrichtung senkrecht Bewegungsrichtung $J8 : J10 < 1$, sind wir in Übereinstimmung mit einer von H. Kerschbaum schon vor längerer Zeit anläßlich einer Abklingzeitmessung*** gemachten, aber nicht veröffentlichten Beobachtung, für deren freundliche Mitteilung wir

* In qualitativer Übereinstimmung mit unseren Versuchen Feld ∥ Bewegungsrichtung.

** Vorläufige Mitteilung Nature **118**, 444, 1926: $\frac{J5}{J2} = 1{,}06$.

*** Vgl H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **84**, 930, 1927.

Herrn Dr. Kerschbaum zu bestem Dank verpflichtet sind. — Damit scheint uns eine Erklärung der Intensitätsänderungen mittels Polarisation gangbar.

Eine zweite mögliche Deutung, die eine gewisse Analogie zum W. Wienschen Versuch des elektrodynamischen Starkeffekts hat, wollen wir im folgenden kurz diskutieren. — Das Auftreten der mit der Schrödingerschen Rechnung verträglichen Intensitätsverteilung ist nach unseren Versuchen notwendig an zwei Bedingungen geknüpft:

1. $v \neq 0$, das heißt bewegtes Leuchten, und
2. E senkrecht v (wie es der zweiten von uns verwendeten Anordnung entspricht).

Bei E parallel v (wie es der von Stark und von uns im ersten Teil dieser Arbeit verwendeten Anordnung entspricht), und beim ruhenden Leuchten überhaupt, steht die Intensitätsverteilung im Widerspruch mit der Schrödingerschen Rechnung. Es tritt nun aus elektrodynamischen Gründen bei bewegtem Leuchten und senkrecht zur Bewegungsrichtung stehendem elektrischen Feld ein Magnetfeld auf, dessen Größe sich nach $\mathfrak{H} = \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}]$ zu ungefähr 10 Gauß berechnet. Dieses superponiert sich senkrecht dem elektrischen Feld und könnte einen Einfluß auf die Intensitäten haben. Unsere Versuche, in der Senkrechtfeldanordnung für das ruhende Leuchten eine Umkehrung der Intensitäten $\Delta = 8$ und $\Delta = 10$ von H_β durch ein äußeres Magnetfeld von ungefähr 100 Gauß zu erreichen, verliefen aber negativ. Versuche mit stärkeren Magnetfeldern sind in Vorbereitung. Darüber und über die Intensitätsverteilung der Komponenten beim Längseffekt (es treten dabei nur die im Quereffekt senkrecht zum Felde polarisierten Komponenten unpolarisiert auf) hoffen wir bald berichten zu können.

Zusammenfassung.

Die Intensitätsverteilung der Starkeffektkomponenten der Balmerlinien ist abhängig von der Orientierung des zerlegenden elektrischen Feldes zur Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen und abhängig vom Bewegungszustand der leuchtenden Atome. Bei einer Feldrichtung senkrecht zur Bewegungsrichtung tritt für bewegtes Stoßleuchten für die p-Komponenten von H_β und H_γ* eine mit der Schrödingerschen

* Zusatz bei der Korrektur: Nach unseren neueren Messungen ebenso für H_α.

Berechnung verträgliche Intensitätsverteilung auf, bei den s-Komponenten, für das ruhende Leuchten und Abklingleuchten sowie für eine Feldrichtung parallel Kanalstrahl bestehen Abweichungen, die außerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen liegen.

Herrn Dr. E. Hochheim, Oppau, in dessen Laboratorium unsere Photogramme außerordentlich sorgfältig photometriert wurden, sind wir zu bestem Danke verpflichtet.

Ludwigshafen am Rhein, Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Kombination eines Fabry-Perotschen Interferometers mit einem Spektroheliographen zur Bestimmung solarer Geschwindigkeiten und der Drehung der Sonne.

Von **W. Ewart Williams** in London.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1928.)

Im allgemeinen erfolgt beim Entstehen von Interferenzstreifen die Neuverteilung des Lichtes so, daß die vermehrte Helligkeit eines hellen Streifens auf Kosten des Lichtes erhalten wird, das normalerweise in den dunklen Zonen erscheinen würde. In dem speziellen Falle eines Fabry-Perotschen Interferometers von großem Durchmesser, das in den parallelen Strahl eines Kollimators gebracht ist, ist das nicht der Fall, wogegen es für Lummer-Gehrckestreifen unter gleichen Bedingungen zutrifft.

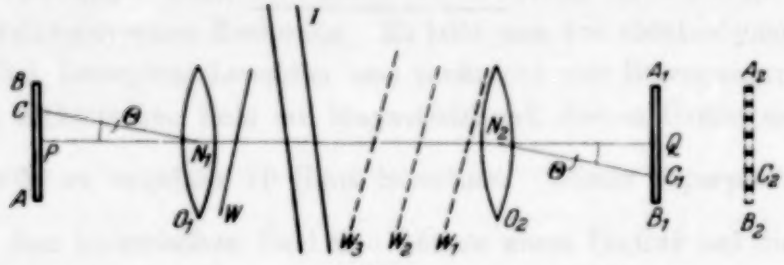


Fig. 1.

Stellt AB (Fig. 1) eine monochromatische, spaltförmige, in der Brennebene eines Objektivs O_1 befindliche Lichtquelle dar, die wir der Einfachheit halber als rechteckig annehmen wollen und die die vertikale Höhe h besitzt, so wird das Bild $A_1 B_1$ in der Brennebene des Fernrohrobjektivs O_2 entstehen. Werden zwei halbversilberte Spiegel, die ein Fabry-Perotsches Interferometer I bilden, in den Strahlengang gebracht, so wird das Bild $A_1 B_1$ in Teile eines Ringsystems aufgespalten, wie es $A_2 B_2$ schematisch angibt.

Ohne Interferometer liefert die ebene Wellenfront W einer punktförmigen Quelle C eine Amplitudenverteilung längs $A_1 B_1$, die gegeben ist durch

$$A \frac{\sin \frac{\pi h \sin \alpha}{\lambda}}{\frac{\pi h \sin \alpha}{\lambda}}, \qquad (1)$$

wenn A die Amplitude in der Richtung $N_2 C_1$ ist ($\measuredangle P N_1 C = \measuredangle Q N_2 C_1$), α der Winkel, den irgend eine vorgegebene Richtung mit $N_2 C_1$ einschließt, und N_1 und N_2 die äußeren Knotenpunkte von O_1 und O_2.

Ist das Fabry-Perotsche Interferometer eingeschaltet, so wird die ursprüngliche Wellenfront W in eine Reihe von Wellenfronten, W_1, W_2, W_3 usw., abnehmender Amplitude aufgespalten. Diese haben konstante Phasendifferenzen $\delta = \frac{2\pi}{\lambda}\{2t\cos(\beta \pm \Theta + \alpha)\}$, wo β den Winkel zwischen Plattennormale und Hauptachse bedeutet und t der Plattenabstand ist. Vernachlässigt man den Einfluß der Phasenänderung, so läßt sich, wenn P den durchgelassenen Anteil der Energie bedeutet und R den von jeder Schicht reflektierten, nach den üblichen Methoden die von C stammende Intensität in jedem Punkte auf $A_1 B_1$ angeben:

$$\frac{A^2 P^2}{(1-R)^2}\left[\frac{\sin\frac{\pi h \sin\alpha}{\lambda}}{\frac{\pi h \sin\alpha}{\lambda}}\right]^2\left[\frac{1}{1+\frac{4R}{(1-R)^2}\sin^2\frac{\delta}{2}}\right]. \qquad (2)$$

Der erste Ausdruck in eckigen Klammern ändert sich sehr viel schneller mit α als der zweite. Das heißt, daß trotz des Interferometers die Verteilung $A_2 B_2$ (außer für die Intensität) eine Punkt-zu-Punkt-Abbildung von AB ist.

Unter ähnlichen Bedingungen ist das bei der Lummerplatte nicht der Fall. Hier ist die ursprünglich eintretende Wellenfront W sehr schmal, und wegen der gewöhnlich verwendeten Plattenneigung sind die Wellenfronten W_1, W_2 usw., die nacheinander die Platte verlassen, noch schmaler. Jedoch sind sie seitlich verschoben; stellt man die Intensitätsverteilung mit der Lummerplatte in einer Gleichung (2) entsprechenden Form dar, so ändert sich also hier der zweite Ausdruck sehr viel schneller mit α als der erste. (Angenähert geschieht dies im Verhältnis der Gesamtbreite des austretenden Strahles zur Breite der eintretenden Wellenfront.)

Diese Schlüsse wurden experimentell mit einem Hilgerschen Spektrometer konstanter Ablenkung geprüft, das so eingerichtet war, daß entweder ein 1 cm-Etalon oder eine Lummer-Gehrckeplatte ($15\times4{,}5\times130\,\mathrm{mm}^3$) in den parallelen Strahl vor das Prisma gesetzt werden konnte. Bei Benutzung eines Kreuzspaltes mit dem Etalon fand sich, daß jener ohne Intensitätsverlust verengert werden konnte, bis nur noch ein Streifen sichtbar war. Bei weiterer Verengerung des Kreuzspaltes wurde der Streifen entsprechend schmaler (nun mit scharfen Rändern), bis er als haarfeine Linie verschwand, wobei die Helligkeit bis fast zum Schluß praktisch konstant blieb.

Mit der Lummerplatte verursachte das Schließen des Kreuzspaltes zuerst eine Verminderung der Streifenzahl ohne jede merkliche Intensitätsänderung. Wenn die Zahl bis auf drei reduziert war, schwächte jede weitere Verengerung des Kreuzspaltes nur dies Bild, ohne daß die Streifen irgendwie schärfer wurden. Dies zeigt, daß hier das praktisch von einem Punkte des Spaltes stammende Licht einen Teil jedes der drei Streifen bildet. Die Neigung der Interferometer war so bemessen, daß in beiden Fällen der Streifenabstand derselbe war.

Buisson, Fabry und Bourget* benutzten diese Punkt-zu-Punkt-Beziehung beim Fabry-Perot-Interferometer zur Bestimmung der Radialgeschwindigkeiten des Orionnebels. Sie setzten ein Fabry-Perot-Interferometer hinter das Okular eines Fernrohres und bildeten die Streifen und das Bild des Nebels durch ein weiteres Objektiv ab.

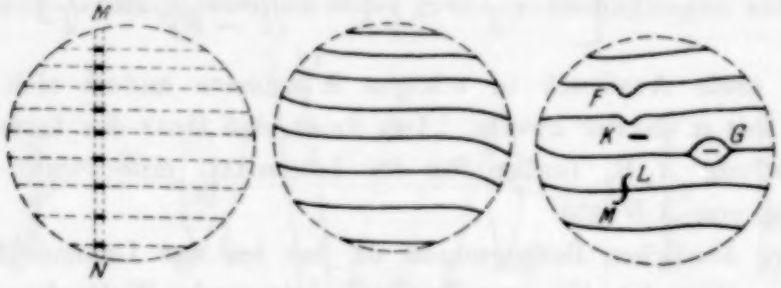


Fig. 2.

In diesem Falle bilden die Streifen mit einem geneigten Interferometer Kreisbogen; daher ist ein Hilfsversuch mit einer irdischen Quelle (violette Hg-Linie) notwendig, um den Mittelpunkt des Ringsystems zu finden.

Benutzung eines Fabry-Perotschen Instruments im parallelen Strahl eines Spektroheliographen. Betrachten wir den Fall, daß ein Fabry-Perot direkt hinter den Kollimator eines Spektroheliographen gebracht wird und sich mit ihm zusammen bewegt, so daß nur die photographische Platte und das Bild der Sonne fest bleiben. Mit angemessenem Spiegelabstand und entsprechender Neigung wird das Spaltbild *M N* in Fig. 2 A in kurze Bogen von Fabry-Perot-Ringen aufgeteilt. Ist die Wellenlänge der benutzten Strahlung auf der ganzen Sonne die gleiche, so ändern diese Streifen bei Bewegung des Spektroheliographen ihre relative Lage nicht. Infolgedessen bekommt man als Interferenzerscheinung parallele gerade Linien über das ganze Sonnenbild, wie die gestrichelten Linien in Fig. 2 A andeuten.

* Astrophys. Journ. **40**, 257, 1914.

Ist der zweite Spalt des Spektroheliographen etwas breiter als die Spektrallinie, so zeigt das Fabry-Perot-Interferometer den Einfluß der Sonnendrehung, wie Fig. 2 B angibt. Den Einfluß örtlicher Veränderungen zeigt Fig. 2 C. Dies können entweder Erhebungen oder Senkungen in der Zeichnung wie bei F sein; oder ein Streifen kann sich wie in G zu einer Schleife teilen und kann in der Schleife einen kleinen Teil eines Streifens derselben oder selbst einer anderen Ordnung haben, vorausgesetzt, daß der zweite Spalt des Spektroheliographen weit genug ist, daß sein Erscheinen möglich ist.

Es ist wichtig, sich klarzumachen, daß diese Muster keine richtigen Interferenzstreifen im gewöhnlichen Sinne sind, da sie weder Streifen konstanten Wegunterschiedes noch konstanter Wellenlänge sind. Trotzdem sind die Ergebnisse nicht schwer zu deuten. Eine Verschiebung um einen ganzen Streifenabstand x würde einer Wellenlängenänderung

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2t\cos\beta}$$

entsprechen, wo sowohl die Dicke t als die Neigung β des Interferometers nur angenähert bekannt zu sein brauchen, so daß eine Verschiebung y aus der mittleren Lage einer Wellenlängendifferenz $\delta\lambda = \frac{y}{x}\Delta\lambda$ entsprechen wird. Das Auftreten eines kleinen Stückes K (Fig. 2 C) bedeutet nicht, daß hier keine Strahlung der Hauptwellenlänge λ vorhanden ist, sondern daß auch Strahlung $\lambda + \delta\lambda$ aus dieser Gegend kommt. So ist in L die Wellenlänge größer und in M kleiner (oder umgekehrt) als der mittlere Wert; aber ohne weitere Bilder mit etwas anderen Neigungen können wir nicht sagen, ob L nicht auch die Wellenlänge von M ausstrahlt. Die Ergebnisse bei den örtlichen Störungen sind durch die unregelmäßige Intensitätsverteilung ziemlich kompliziert, so daß eine Vergleichsplatte ohne Interferometer von Vorteil ist.

Dank dem Entgegenkommen von Herrn Prof. Newall, Direktor des Solar Physics Laboratory in Cambridge, konnte ich eine vorläufige Aufnahme mit der Methode machen, die, obgleich nicht klar genug zur Reproduktion, doch die Richtigkeit der Methode beweist.

Die folgenden Bemerkungen sollen denen als Hilfe dienen, die diese Methode weiter entwickeln wollen.

Abgesehen von der Witterung, besteht die größte praktische Schwierigkeit in der Herstellung planer Platten genügenden Durchmessers für das Interferometer. Obgleich die Arbeit zu Beginn des Jahres geplant wurde, erhielt ich Platten, die eben genug waren, erst im Spätsommer. Die

Schwierigkeit liegt nicht darin, daß die Platten keine scharfen Streifen geben, sondern daß die Ringe wie das Sonnenbild auf die Brennebene des Fernrohrobjektivs abgebildet werden sollen. Ein Linseneffekt, der daher rührt, daß die Mitte eines Plattenpaares von 72 mm Durchmesser um $\lambda/15$ dünner ist als an den Rändern, verschiebt das Bild der Streifen annähernd um 1 cm hinter die Brennebene eines 6 Fuß-Fernrohres.

Versuche zur Erreichung der geforderten Genauigkeit mit Glasplatten dieser Größe blieben erfolglos, da die geringe Wärmeleitfähigkeit des Materials den Optiker bei der Bearbeitung der Platten zu sehr hindert. Senkrecht zur optischen Achse geschnittene Platten aus kristallinem Quarz lassen eine viel größere Vollkommenheit erreichen, und zu Laboratoriumsarbeiten mit dem Interferometer ist dies Material sehr befriedigend. Da gefürchtet werden mußte, daß die Sonnenwärme vom Kollimator, zusammen mit der allmählichen Temperatursteigerung des Raumes, selbst die Quarzplatten etwas krümmen würde, entschied ich mich zur Verwendung geschmolzenen Quarzes. Die wesentlichen Oberflächen wurden optisch eben gemacht und die äußeren Oberflächen örtlich poliert, um den Mangel an Homogenität des Materials auszugleichen, wie er sich in dem von Twyman* und Green abgeänderten Michelsonschen Interferometer zeigte. Die Ausmaße der Platten, $72 \times 9\,\text{mm}^2$, sind, wenn auch nicht so groß, wie es wünschenswert wäre, doch vom Standpunkt des Optikers die größtmöglichen.

Da der Spektroheliograph auf die Ca*K*-Linie eingestellt und mit ihr in regelmäßigem Gebrauch war, entschied ich mich, trotz des geringen Reflexionskoeffizienten des Silbers für dies Gebiet, nach Belegen für die Bewegung in Calcium-flocculi usw. in der Nähe von Sonnenflecken zu suchen. Ein erster Versuch bei einem Abstand von 3 mm gab kaum sichtbare Streifen. Der nächste Versuch mit einem Abstand von 1,98 mm lieferte viel bessere Ergebnisse. Das Interferometer war gegen die Achse um etwa 25^0 geneigt, so daß das Sonnenbild in etwa 70 Streifen aufgeteilt wurde. Bei diesem Versuch war die eine der Interferometerplatten aus kristallinem Quarz leicht konvex, so daß die Streifen außerhalb der Brennebene des Fernrohres abgebildet wurden; der zweite Spalt wurde entfernt und der Kollimatorspalt passend einjustiert. Der Parallelismus der Platten wurde in situ mittels der in Nature (8. September 1928, S. 347) beschriebenen Methode geprüft. Die geradlinigen Streifen der ungestörten Gegenden werden erwartungsgemäß in Sonnenfleckengebieten gekrümmt und diffuser.

* F. Twyman, Phil. Mag. **35**, 49, 1918.

Abgesehen davon, daß viel bessere Streifen mit längeren Wellenlängen zu erhalten sein sollten, scheinen spätere Versuche anzudeuten, daß beträchtlich klarere Streifen mit noch dickeren Silberschichten als den hier verwendeten 50 mμ erhalten werden können, da sich die Belichtungszeit, ungefähr 10 Minuten für die ganze Scheibe, ohne Schwierigkeit entsprechend verlängern läßt. Zur Prüfung der Methode mit den beiden Platten aus geschmolzenem Quarz fand sich keine Gelegenheit.

Dies Verfahren scheint gewisse Vorzüge vor dem „spectro enrégistrateur des vitesses" von Deslandres* aufzuweisen. Zunächst ist es insofern elastischer, als es durch passende Wahl von Plattenabstand und Neigung des Interferometers auf die gewünschte Empfindlichkeit gebracht werden kann, die nur von der Feinheit der untersuchten Linie abhängt. Es muß auch sicherer vor apparativen Fehlern sein als eine Anordnung, die mit mechanischer Verschiebung arbeitet, und schließlich muß dadurch, daß die Dispersion des Hilfsspektroskops und des Interferometers gekreuzt sind, die lokale Festlegung der Störungen leichter sein.

Allerdings kann diese Methode nur mit dem oben beschriebenen Spektroheliographen benutzt werden. Handelt es sich um ein Instrument mit zurückreflektierender Littrowscher Montierung, kann man das Interferometer nur vor die Linse setzen, die das Sonnenbild auf den Spalt wirft. Die Methode wird dann zu einer Variante des Versuchs von Buisson, Fabry und Bourget, und die Streifen werden Fabry-Perotsche Kreisbogen, die durch lokale Störungen verzerrt sind. Platten aus geschmolzenem Quarz würden notwendig werden und wahrscheinlich auch ein Wärmeschirm (d. h. eine Glasplatte mit dünner Platinschicht) vor dem Interferometer. Angesichts der späten Jahreszeit habe ich mich entschlossen, diesen vorläufigen Bericht in der Hoffnung zu veröffentlichen, daß er Forschern an günstiger gelegenen Orten von Nutzen sein wird.

Zum Schluß habe ich meinen Dank dem technischen und optischen Stabe der Firma A. Hilger, Ltd. zu sagen, der bei der Entwicklung der Herstellung optischer Oberflächen genügender Genauigkeit begeistert mitgearbeitet hat. Mit besonderem Vergnügen danke ich für seine liebenswürdige Hilfe Herrn C. P. Butler, dessen Unterstützung beim Spektroheliographen unerläßlich war; schließlich möchte ich Herrn Prof. Newall meinen Dank dafür wiederholen, daß er mir die Prüfung der Methode ermöglicht hat.

* Ann. Obs. Meudon **4**, 1910.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin-Reinickendorf.)

Versuche zur Frage nach einer Polarisation der Elektronenwelle.

Von **E. Rupp** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1929.)

Bei zweimaliger Reflexion eines Elektronenstrahles (120, 240, 380 Volt) an Einkristallflächen von Kupfer zeigt die reflektierte Elektronenmenge keine selektiven Reflexionsmaxima in Abhängigkeit von einer Drehung des zweiten Reflektors um die Strahlachse. Elektronen, die durch ein äußeres Magnetfeld gerichtet sind, verhalten sich wie Elektronen im feldfreien Raum. Ob eine bei Reflexion eines Elektronenstrahles von 150 Volt Geschwindigkeit unter einem selektiven Beugungswinkel an der {111}-Fläche von Kupfer gefundene polarisationsähnliche Erscheinung reell ist, kann wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht entschieden werden.

§ 1. Von den Bestimmungsstücken, die das Elektron als Wellenvorgang charakterisieren, ist bisher nur die Wellenlänge dem Experiment zugänglich. Die Frage nach einer Polarisation der Elektronenwelle ist in letzter Zeit öfters gestellt worden, ohne daß positive Ergebnisse gewonnen worden wären. So haben Davisson und Germer in Analogie zum optischen Verfahren der gekreuzten Spiegel Versuche mitgeteilt über zweimalige Elektronenreflexion an Kristallen bei Drehung des einen Reflektors*. Die wichtige Frage nach einer Verkopplung von Polarisationserscheinungen mit dem magnetischen Moment des Elektrons hat Fr. Wolf** aufgeworfen.

Auch die hier mitzuteilenden Versuche suchen ebenfalls nach einer Kopplung von Polarisation und magnetischem Moment des Elektrons. Es wird das Verfahren der doppelten Reflexion an Einkristallflächen bei Drehung des einen Reflektors angewendet, wobei die Elektronen durch ein homogenes Magnetfeld gerichtet werden. Rein experimentell ist also die Fragestellung: Elektronen mittlerer Geschwindigkeit werden an Einkristallflächen zweimal reflektiert. Ist die reflektierte Menge abhängig vom Drehwinkel, den der zweite Reflektor mit der Strahlachse bildet, und hat ein homogenes äußeres Magnetfeld Einfluß auf die Reflexion?

---

* J. C. Davisson und L. H. Germer, Nature 1928, S. 809.

** Fr. Wolf, ZS. f. Phys. **52**, 314, 1928.

Die Versuche sind negativ verlaufen*. Es soll daher der Bericht hierüber kurz gehalten werden.

§ 2. Versuchsröhre (Fig. 1). Vom negativ geladenen Glühdraht G treffen Elektronen durch die geerdete Blende B auf den Einkristall E_1. Der Auftreffwinkel ist 45° in den meisten Fällen, nur in § 5 wird die Röhre so abgeändert, daß die Elektronen unter einem Winkel selektiver Reflexion auftreffen. An E_2 wird der Elektronenstrahl wieder reflektiert in dem Auffänger A. Die Hülle H ist geerdet. E_1 und E_2 sind negativ aufgeladen auf eine Spannung von 90 % unter der Spannung V des Glühdrahtes, so daß im wesentlichen nur die Elektronen untersucht werden, die keinen merklichen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben. Die Halter, auf denen E_1 und E_2 sitzen, sind durch eine (nicht gezeichnete) Vorrichtung nach zwei Richtungen verstellbar zur genauen Einstellung des Reflexionswinkels und zur Zentrierung der Anordnung. Zu letzterem Zweck dienen auch die Schliffe, an denen die Halter an der Versuchsröhre sitzen. Der Schliff in der Mitte der Versuchsröhre gestattet, den Reflektor E_2 zur Ebene des Reflektors E_1 um beliebige Winkel zu verstellen, wobei der Auffänger A mitgedreht wird.

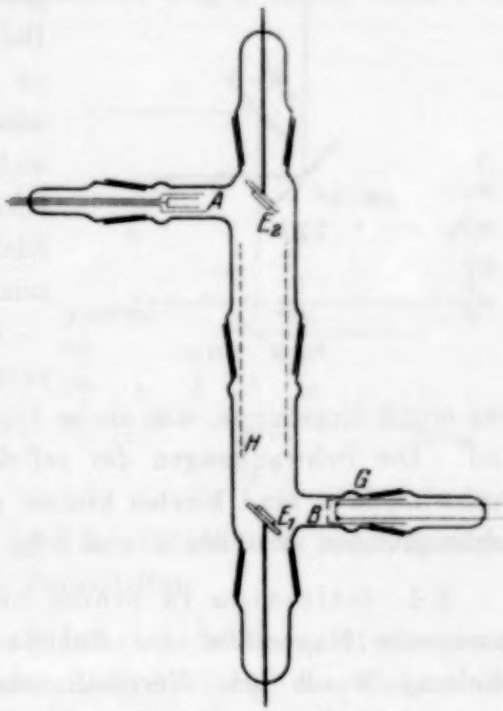


Fig. 1. Versuchsröhre.

Die auf E_1 auftreffende Elektronenmenge ist von der Größe einiger Milliampere. Der Strom im Auffänger A, gemessen mit einem Edelmannschen Elektrometer, ist von der Größenordnung 10^{-13} Ampere (außer § 5). Die Röhre ist während des Versuches dauernd an eine Gaedesche Stahlpumpe angeschlossen.

Die Stellung von E_2 gegenüber E_1 in Fig. 1 sei als 0° bezeichnet; als 90°, wenn E_2 dem Beschauer der Fig. 1 zugekehrt ist, und als 180°, wenn E_2 A auf derselben Seite wie E_1 G steht.

* Mitteilung dieses Ergebnisses s. E. Rupp, ZS. f. Phys. **52**, 15, 1928.

Die zwei verwendeten Kupfereinkristalle reflektierten in ihrer {111}-Ebene. Über die Herstellung dieser Kristalle wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

§ 3. Reflexion bei kompensiertem erdmagnetischen Feld (Fig. 2). Das erdmagnetische Feld war durch einen Drahtkreis auf etwa $^1/_{50}$ Gauß kompensiert. Der Auftreffwinkel war 45°, die Elektronengeschwindigkeit 120, 240 und 380 Volt. Bei 70 Volt war die reflektierte Menge zu gering, um gemessen werden zu können. Ist die Versuchsanordnung nicht richtig zentriert, so findet man leicht Schwankungen der reflektierten Elektronenmenge, die auch periodisch sein können; aber bei guter Zentrierung — eine keineswegs leichte Aufgabe — verschwinden diese Schwankungen, und man erhält Ergebnisse, wie sie in Fig. 2 unten für 380 Volt eingezeichnet sind. Die Schwankungen der reflektierten Menge J als Funktion des Drehwinkels α sind hierbei kleiner als 1 %. Bei 240 Volt waren die Schwankungen zwischen 1 und 2 %, bei 120 Volt 4 bis 5 %.

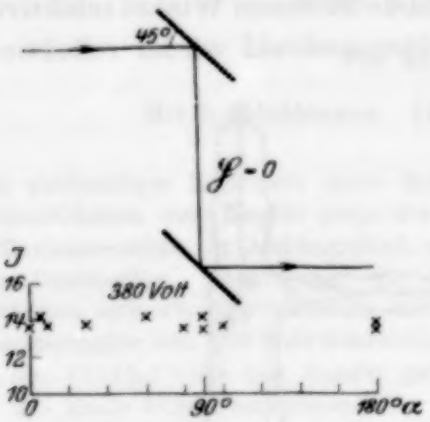


Fig. 2.

§ 4. Reflexion in einem homogenen Magnetfeld. Um ein homogenes Magnetfeld im Gebiete der gesamten Versuchsröhre zu erhalten, wurde die Vertikalintensität des erdmagnetischen Feldes kompensiert durch einen horizontal gelagerten Drahtkreis, so daß als homogenes Magnetfeld die Horizontalkomponente des Erdfeldes übrigblieb. Eisenteile waren nicht in der Nähe der Versuchsanordnung. Die gesamte Versuchsröhre konnte am Pumpansatz so gedreht werden, daß ihre Achse E_1 E_2 einmal in der Richtung NS lag, das andere Mal in Richtung OW. Die Richtung der Horizontalintensität $\mathfrak{H}$ zum Elektronenstrahl ist in den Fig. 3 und 4 eingezeichnet.

Es ist zu erwarten, daß das erdmagnetische Feld genügt zur Ausrichtung der Elektronen in Stellungen parallel und antiparallel zur Geschwindigkeitsrichtung des Strahles. Der Auftreffwinkel des Elektronenstrahles auf E_1 war 45°.

a) Horizontalintensität parallel zum Strahl E_1 E_2 (Fig. 3). Die Versuche wurden wieder mit Elektronen von 120, 240 und 380 Volt Geschwindigkeit ausgeführt. Die Messung für 240 Volt zeigt Fig. 3

unten. Die reflektierte Menge steigt mit zunehmendem Winkel langsam und kontinuierlich an (von 7 auf 9 Skt.). Periodische Schwankungen sind nicht vorhanden. Der kontinuierliche Anstieg ist auf Ablenkung der Elektronen auf den Weg E_2 A durch das Magnetfeld zurückzuführen. Er war bei 120 Volt noch etwas stärker, hingegen schwächer bei 380 Volt.

b) Horizontalintensität senkrecht zum Strahl E_1 E_2 (Fig. 4). Elektronengeschwindigkeit 120, 240 und 380 Volt. Bei 380 Volt sind die Schwankungen der reflektierten Intensität, Fig. 4 unten, etwa 1 %.

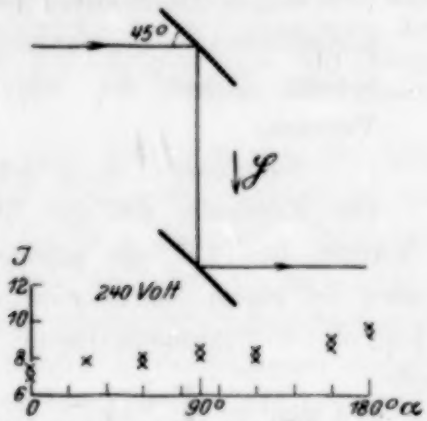


Fig. 3.

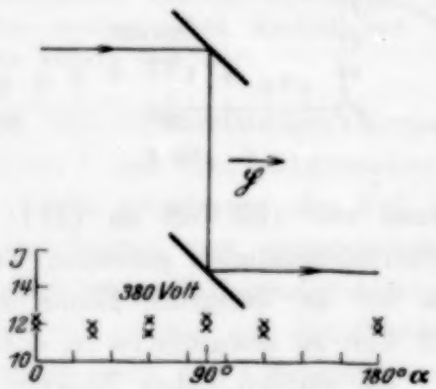


Fig. 4.

Bei 240 Volt waren sie 3 bis 4 % und bei 120 Volt 5 bis 6 % ohne kontinuierliche Änderungen und ohne Periodizität.

§ 5. Reflexion unter einem Winkel selektiver Reflexion. Bei den bisherigen Versuchen war der Auftreffwinkel des Elektronenstrahles 45°. Es schien wichtig, die Frage zu untersuchen, ob unter einem Winkel selektiver Reflexion (Beugungswinkel) die oben vergeblich gesuchten Polarisationserscheinungen auftreten würden.

Dazu wurde in einer Versuchsanordnung, ähnlich der von Davisson und Germer, nach Braggschen Interferenzen an der Fläche {111} eines Kupfereinkristalles gesucht. Für Elektronen von 150 Volt Geschwindigkeit findet man an {111} von Kupfer ein selektives Maximum bei 12°* (3. Ordnung).

Es wurde daher in einem Winkelbereich von 12° bis 14° ein Elektronenstrahl von 150 Volt an E_1 und E_2 reflektiert bei Kompensation des erdmagnetischen Feldes. Leider war die reflektierte Elektronenmenge außerordentlich gering (Empfindlichkeit des Quadrantelektrometers $^1/_{2500}$ Volt), und die genaue Zentrierung der Apparatur machte große

* Winkel zur Einkristallfläche.

Schwierigkeiten, so daß die Ergebnisse recht ungenau geworden sind. Die Ergebnisse wiederholter Versuche sind in Fig. 5 aufgezeichnet.

Die reflektierte Elektronenmenge ist für 90° (4,5 Skt.) größer als für 0° (3,0 Skt.) und für 180° (3,5 Skt.). Diese scheinbare Periode rührt aber wahrscheinlich von den hier besonders schwer zu eliminierenden Zentrierungsfehlern her, zumal man durch kleine Verstellungen an der Apparatur große periodische Schwankungen erhalten konnte.

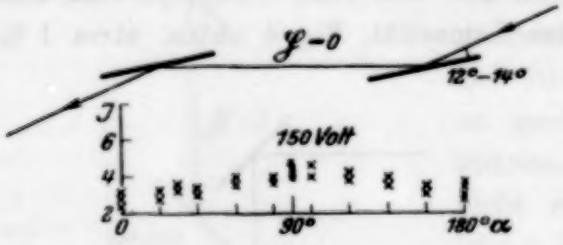


Fig. 5.

Gegen die Realität dieser periodischen Schwankungen spricht ferner der folgende Versuch:

Nach dem oben mitgeteilten Ergebnis, daß für Elektronen von 150 Volt an {111} von Kupfer bei 12° ein selektives Reflexionsmaximum gefunden wurde, wäre bei einem Reflexionswinkel von 45° an derselben Ebene ein selektives Reflexionsmaximum für 315 Volt zu erwarten ($n = 4$. Ordnung).

Es wurden daher Elektronen von 315 Volt in der Röhre Fig. 1 zweimal reflektiert bei Kompensation des erdmagnetischen Feldes. Bei Drehung des zweiten Reflektors wurden jedoch keine Schwankungen der reflektierenden Elektronenmenge gefunden, die größer als 3 bis 4% gewesen wären, eine Fehlergrenze, die ganz dem oben in § 3 beschriebenen Ergebnis entspricht.

Im ganzen kann man wohl sagen, daß eine Entscheidung über eine mögliche Polarisation der Elektronenwelle im Falle eines kleinen selektiven Reflexionswinkels vorläufig an experimentellen Schwierigkeiten scheitert.

Berlin-Reinickendorf, 4. Januar 1929.

Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels.

Von **H. A. Kramers** und **G. P. Ittmann** in Utrecht.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1929.)

Das von Reiche benutzte Separationsverfahren zur Quantisierung des asymmetrischen Kreisels nach der Methode der Phasenintegrale läßt sich auf die Quantenmechanik übertragen und führt zur Laméschen Differentialgleichung. Die Theorie der Laméschen Funktionen und ihrer Eigenwerte läßt sich sofort zur Berechnung der Eigenfunktionen und Energiewerte des asymmetrischen Kreisels verwenden. Die Lage der Energieniveaus, der Übergang zum symmetrischen Kreisel und der Grenzfall hoher Quantenzahlen werden diskutiert.

§ 1. Das Problem der Quantelung des asymmetrischen Kreisels nach der Quantenmechanik ist von Witmer* und von Lütgemeier** in Angriff genommen. Diese Autoren haben jedoch nur den Fall betrachtet, wo man es mit kleinen Abweichungen vom symmetrischen Kreisel zu tun hat, und mittels der Störungsrechnung Reihenentwicklungen abgeleitet. In vorliegender Arbeit werden wir zeigen, wie das Problem für willkürliche Verhältnisse der Trägheitsmomente durch Separation der Variablen gelöst werden kann. Es wird sich herausstellen, daß die Lösung vollständig enthalten ist in der aus der Mathematik wohlbekannten Theorie der Laméschen Funktionen.

In der alten Form der Quantentheorie ist das Problem der Quantelung des asymmetrischen Kreisels in verschiedener Weise angegriffen und gelöst***. Reiche hat die Lösung erhalten, indem er die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung mit Hilfe eines Separationsverfahrens löste. Zwar läßt sich eine solche Separation nicht in voller Allgemeinheit erzielen. Kolossoff**** hatte aber gezeigt, daß diejenigen Lösungen dieser Gleichung, welche die ignorable Eulersche Koordinate nicht enthalten, mittels Separation in elliptischen Koordinaten erhalten werden können. Das analoge Verfahren läßt sich tatsächlich auch auf die Schrödingersche Gleichung des asymmetrischen Kreisels anwenden und führt genau zu der Laméschen Gleichung. Die Eigenwerte kommen dabei zum Vorschein als Wurzeln gewisser Gleichungen höheren Grades;

---

* E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 602, 1926; **13**, 60, 1927.

** F. Lütgemeier, ZS. f. Phys. **38**, 251, 1926.

*** P. Epstein, Phys. ZS. **20**, 289, 1919; Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 398, 1916; F. Reiche, Phys. ZS. **19**, 394, 1918; H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 343, 1923.

**** G. Kolossoff, Math. Ann. **60**, 232, 1905.

die Eigenfunktionen sind diejenigen Kugelflächenfunktionen, die von Niven als „homogeneous ellipsoidal harmonics" bezeichnet sind.

Wang hat neuerdings das Problem von derselben Seite in Angriff genommen*; aus dem kurzen Bericht über seine Resultate geht jedoch hervor, daß er durch ein Versehen nicht auf die Lamésche Differentialgleichung geführt worden ist. Es scheint uns daher nicht überflüssig, die Resultate, die man nach der Separationsmethode bekommt, hier zusammenzustellen**.

§ 2. Es seien ϑ, ψ und φ die Eulerschen Winkel, welche die Lage des Kreisels im XYZ-Raum bestimmen. Wenn x, y, z die drei Hauptträgheitsachsen sind, bedeutet ϑ den Winkel zwischen Z-Achse und z-Achse, ψ den Winkel zwischen X-Achse und Knotenlinie, φ den Winkel zwischen Knotenlinie und x-Achse. Wenn $1/a$, $1/b$ und $1/c$ die Trägheitsmomente um die x-, y- und z-Achse darstellen, wird die doppelte kinetische Energie des Kreisels gegeben durch

$$2T = \frac{1}{a}(\dot\psi \sin\vartheta \sin\varphi + \dot\vartheta \cos\varphi)^2 + \frac{1}{b}(\dot\psi \sin\vartheta \cos\varphi - \dot\vartheta \sin\varphi)^2 + \frac{1}{c}(\dot\psi \cos\vartheta + \dot\varphi)^2. \tag{1}$$

Für den Wert der Determinante der Koeffizienten von $\dot\psi^2$, $\dot\psi\,\dot\vartheta$ usw. findet man

$$D = \frac{\sin^2\vartheta}{abc}. \tag{2}$$

Im $x\,y\,z$-System sind ϑ und φ Polarkoordinaten der raumfesten Z-Richtung. An ihrer Stelle sollen nach Kolossoff elliptische Kugelflächenkoordinaten eingeführt werden. Bezeichnen wir sie mit λ und μ, und nehmen wir an, daß

$$a \geqq \mu \geqq b \geqq \lambda \geqq c \tag{3}$$

ist, so gilt:

$$\cos^2\vartheta = \frac{(\lambda - c)(\mu - c)}{(a - c)(b - c)}, \quad \sin^2\vartheta \sin^2\varphi = \frac{(a - \lambda)(a - \mu)}{(a - c)(a - b)},$$

$$\sin^2\vartheta \cos^2\varphi = \frac{(b - \lambda)(\mu - b)}{(a - b)(b - c)}. \tag{4}$$

Wir können jetzt $2T$ als eine homogene quadratische Funktion in $\dot q_1 = \dot\lambda$, $\dot q_2 = \dot\mu$, $\dot q_3 = \dot\psi$ schreiben:

$$2T = \sum_{i,k} g_{ik}\, \dot q_i \dot q_k \quad (i, k = 1, 2, 3). \tag{5}$$

---

* S. C. Wang, Bull. Amer. Phys. Soc. **3**, Nr. 5, S. 15 (kurze Notiz).

** Herr Wang hat uns freundlichst mitgeteilt, daß er nach einer anderen Methode eine Lösung des Problems erhalten hat.

Die zugehörige Schrödingersche Differentialgleichung lautet*

$$\sum_{i,k} \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{g}\, g^{ik} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right) + \frac{8\pi^2 E}{h^2} U = 0, \tag{6}$$

wo g die Determinante der g_{ik} und E die Energie bedeutet. Für $\sqrt{g}$ finden wir unter Benutzung der bekannten Formel für die Funktionaldeterminante bei elliptischen Koordinaten

$$\sqrt{g} = \sqrt{D} \cdot \frac{\partial(\vartheta, \varphi)}{\partial(\lambda, \mu)} = \frac{\sin\vartheta}{\sqrt{abc}} \cdot \frac{\mu - \lambda}{4 \sin\vartheta \sqrt{-f(\lambda) f(\mu)}}$$

$$= \frac{\mu - \lambda}{4 \sqrt{-f(\lambda) f(\mu)}\, \sqrt{abc}}, \tag{7}$$

wobei unter $f(\nu)$ das Polynom dritten Grades:

$$f(\nu) = (a - \nu)(b - \nu)(c - \nu), \tag{8}$$

verstanden wird.

Wir versuchen jetzt, nach dem Vorbild der Kolossoffschen Separation, die Gleichung (6) zu lösen mittels Funktionen, die nicht von $q_3 = \psi$ abhängen und sich als ein Produkt einer Funktion von λ und einer Funktion von μ darstellen lassen:

$$U = V(\lambda)\, W(\mu). \tag{9}$$

Physikalisch bedeutet dies, daß wir Eigenfunktionen suchen, die einem Drehimpuls Null um die raumfeste Z-Achse entsprechen. Wegen der Richtungsentartung hat dies keinen Einfluß auf die Energie; da die Z-Achse noch willkürlich gewählt werden kann, können wir in dieser Weise doch die allgemeinen Eigenfunktionen des Systems herstellen.

Wegen (9) und weil die ψ in den g nicht enthalten sind, interessieren wir uns nur noch für die Größen g^{11}, g^{12}, g^{22} in (6). Ihre Ausdrücke entnehmen wir am einfachsten der Reicheschen Arbeit**:

$$g^{11} = \frac{2\mu f(\lambda)}{\lambda - \mu}, \quad g^{12} = 0, \quad g^{22} = \frac{2\lambda f(\mu)}{\mu - \lambda}. \tag{10}$$

Gleichung (6) nimmt jetzt folgende Form an:

$$\frac{\mu}{\mu - \lambda} \left(\sqrt{-4 f(\lambda)}\, \frac{\partial}{\partial \lambda} \right)^2 U + \frac{\lambda}{\mu - \lambda} \left(\sqrt{4 f(\mu)}\, \frac{\partial}{\partial \mu} \right)^2 U + \frac{8\pi^2 E}{h^2} U = 0. \tag{11}$$

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 748, 1926.

** Phys. ZS. **19**, 394, 1918. Bei Reiche sind auf S. 396 p_λ und p_μ nicht richtig definiert, und seine Formel (19) ist nur richtig für $\beta = 0$. Seine Ausdrücke für das, was wir g^{11}, g^{12}, g^{22} nennen, sind aber richtig.

Setzen wir (9) in (11) ein, so zeigt sich nach Multiplikation mit $(\mu - \lambda)/\mu\lambda$, daß man (11) tatsächlich separieren kann. Für V und W erhalten wir so die Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned}\left(\sqrt{-4f(\lambda)}\,\frac{d}{d\lambda}\right)^2 V &= \left(-\frac{8\pi^2 E}{h^2} + A\lambda\right) V,\\ \left(\sqrt{4f(\mu)}\,\frac{d}{d\mu}\right)^2 W &= \left(\frac{8\pi^2 E}{h^2} - A\mu\right) W,\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

wo A eine Konstante ist. Diese Gleichungen sind genau vom Laméschen Typus*.

Nach der Quantenmechanik ist es jetzt unsere Aufgabe, die Werte von E und A so zu bestimmen, daß VW eine eindeutige Funktion auf der Kugelfläche wird. Die Untersuchung dieser Bedingung führt zu dem Resultat, erstens, daß V genau dieselbe Funktion von λ sein muß wie W von μ, und zweitens, daß A nur der Werte

$$A = j(j+1) \quad (13)$$

fähig ist, wo j eine nicht negative ganze Zahl bedeutet.

Wir deuten den Beweisgang kurz an. Die Eindeutigkeit verlangt zunächst, daß $V(\lambda)$ an jedem der zwei Punkte c und b, und $W(\mu)$ an jedem der zwei Punkte b und a gerade mit einer der Fundamentallösungen mit Exponenten 0 oder $^1/_2$ zusammenfällt, und weiter, daß $V(\lambda)$ und $W(\mu)$ in b genau derselben Fundamentallösung entsprechen. Diese Lösung wird daher, wenn man λ in einem großen Kreis in der komplexen Ebene um a, b und c herumführt, sich selbst gleichbleiben oder ihr Vorzeichen wechseln, je nachdem $V(\lambda)$ in einer geraden oder in einer ungeraden Anzahl der Punkte a, b, c den Exponenten $^1/_2$ hat. Das bedeutet aber, daß der Exponent ν von $V(\lambda)$ bei $\lambda = \infty$ $(2\nu(2\nu+1) = A)$ ganzzahlig bzw. halbzahlig sein soll, woraus sofort (13) folgt**.

Mit den Werten (13) für A sind die Gleichungen (12) genau die, auf welche man geführt wird, wenn man die Laplacesche Gleichung durch ein Produkt von der Form

$$\Phi = r^j V(\lambda)\, W(\mu) \quad (14)$$

---

* Vgl. Whittaker nnd Watson, Modern Analysis, 3rd edition, 1920, Chapter XXIII.

** Brioschi hat gefunden, daß auch für j halbzahlig polynomische Lösungen der Laméschen Gleichung existieren; diese sind aber zweideutig auf der Kugeloberfläche. Sie entsprechen genau den halbzahligen Kugelfunktionen, die in der Theorie des Spinelektrons eine so wichtige Rolle spielen. Vgl. Brioschi, C. R. 86, 313, 1878; Halphen, Fonctions Elliptiques II, S. 471, 1888.

zu lösen versucht, wo r, ϑ, φ Polarkoordinaten sind und λ und μ mittels (4) wieder als elliptische Koordinaten auf der Kugelfläche definiert sind. Zur Bestimmung von E, V und W können wir also sofort Gebrauch machen von der in der Mathematik gründlich bearbeiteten Theorie der Laméschen Funktionen.

Die Ausdrücke (14) sind harmonische Polynome, die Produkte $V(\lambda)\,W(\mu) = L(\lambda)\,L(\mu)$ (L = Lamésche Funktion) also Laplacesche Kugelflächenfunktionen. Die Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels, die zum selben Wert j gehören, lassen sich also als lineare Kombinationen der gewöhnlichen Kugelflächenfunktionen in Polarkoordinatenausdrücken:

$$L(\lambda)\,L(\mu) = \sum_{-j}^{+j} a_r\,P_j^r(\cos\vartheta)\,e^{i\,r\,\varphi},$$

wo ϑ und φ die auf S. 554 definierten Eulerschen Winkel sind.

Ihrer physikalischen Bedeutung nach ist j die Quantenzahl des totalen Drehimpulses des Kreisels. Um das einzusehen bemerken wir, daß dem klassischen Ausdruck für das Quadrat des Impulsmoments:

$$P^2 = p_\vartheta^2 + p_\varphi^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\,(p_\psi - \cos\vartheta\,p_\varphi)^2,$$

wo p_ϑ, p_φ, p_ψ die zu ϑ, φ, ψ gehörigen Impulse sind, in der Quantenmechanik der hermitische Operator

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial}{\partial\psi} - \cos\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)^2\right] \quad (15)$$

entspricht. Läßt man diesen Operator auf unsere durch (9), (12), (13) definierte Eigenfunktionen U wirken, die, wie erwähnt, Laplacesche Kugelflächenfunktionen der Polarkoordinaten ϑ, φ sind, so erhält man offenbar eben $j(j+1)\,U$. Das Quadrat des Impulsmoments wird also erwartungsgemäß zu gleicher Zeit mit der Energie auf „Hauptachsen" transformiert und zwar so, daß es den Eigenwert $j(j+1)$ annimmt, wenn A in (12) diesen Wert hat.

§ 3. Wir werden hier kurz die wichtigsten Eigenschaften der Laméschen Funktionen und der zugehörigen Eigenwerte im Anschluß an das physikalische Problem zusammenstellen*. Die Funktionen genügen der Differentialgleichung

$$\left(\sqrt{4f(\lambda)}\,\frac{d}{d\lambda}\right)^2 L + \left(j(j+1)\,\lambda + B\right) L = 0, \quad (16)$$

* Vgl. etwa E. T. Whittaker und G. N. Watson, l. c.; W. E. Byerly, Spherical Harmonics, S. 238—266; G. H. Halphen, Fonctions Elliptiques II, Kap. 12, S. 467—470; Handb. d. Phys. III, S. 278—282.

Tabelle 1. Lamésche Funktionen.

j gerade			j ungerade		
Anzahl	Form der Funktion		Anzahl	Form der Funktion	
$\frac{j+2}{2}$	$P_{\frac{j}{2}}(\lambda)$	1. Art	$\frac{j+1}{2}$	$\sqrt{\lambda-a}\,P_{\frac{j-1}{2}}(\lambda)$	2. Art
$\frac{j}{2}$	$\sqrt{(\lambda-b)(\lambda-c)}\,P_{\frac{j-2}{2}}$	3. Art	$\frac{j+1}{2}$	$\sqrt{\lambda-b}\,P_{\frac{j-1}{2}}(\lambda)$	
$\frac{j}{2}$	$\sqrt{(\lambda-a)(\lambda-c)}\,P_{\frac{j-2}{2}}$		$\frac{j+1}{2}$	$\sqrt{\lambda-c}\,P_{\frac{j-1}{2}}(\lambda)$	
$\frac{j}{2}$	$\sqrt{(\lambda-a)(\lambda-b)}\,P_{\frac{j-2}{2}}$		$\frac{j-1}{2}$	$\sqrt{(\lambda-a)(\lambda-b)(\lambda-c)}\,P_{\frac{j-3}{2}}(\lambda)$	4. Art
$2j+1$			$2j+1$		

und die Eigenwerte B hängen mit der Energie zusammen durch

$$E = -\frac{h^2 B}{8\pi^2}. \tag{17}$$

Zu einem gegebenen Werte von j gehören, wie zu erwarten ist, genau $2j+1$ Eigenwerte und Eigenfunktionen. Man hat zwischen vier Arten von Eigenfunktionen zu unterscheiden. Ihr Vorkommen und ihre Form werden durch die Tabelle 1 gegeben. Der Ausdruck $P_k(\lambda)$ bedeutet dabei ein Polynom k-ten Grades in λ.

Was die Anzahl der jeweils möglichen Eigenfunktionen einer bestimmten Form betrifft, so findet man durch Einsetzen dieser Form in (16) Rekursionsbeziehungen für die Koeffizienten des bezüglichen Polynoms $P_k(\lambda)$. Durch Elimination dieser Koeffizienten ergibt sich eine Bedingung der B genügen muß in der Form einer algebraischen Gleichung vom Grade $k+1$, die nur reelle und voneinander verschiedene Wurzeln hat.

Bezeichnen wir die Wurzeln der Polynome $P_k(\lambda)$ mit Θ_1, Θ_2, ..., Θ_r, ..., so können wir schreiben:

$$P_k(\lambda) = \prod_r (\lambda - \Theta_r). \tag{18}$$

Die Produkte $L(\lambda)\,L(\mu)$ mit r^j multipliziert geben [vgl. (14)] harmonische Polynome in

$$x = r\sin\vartheta\sin\varphi, \quad y = r\sin\vartheta\cos\varphi, \quad z = r\cos\vartheta. \tag{19}$$

Wegen

$$\frac{x^2}{a-\Theta} + \frac{y^2}{b-\Theta} + \frac{z^2}{c-\Theta} = r^2\,\frac{(\lambda-\Theta)(\mu-\Theta)}{-f(\Theta)} \tag{20}$$

nehmen diese Polynome für die Laméschen Funktionen verschiedener Art folgende Formen an:

1. Art $\Phi = \Pi$; 3. Art $\Phi = yz\,\Pi$, $xz\,\Pi$ oder $xy\,\Pi$;

2. Art $\Phi = x\,\Pi$, $y\,\Pi$ oder $z\,\Pi$; 4. Art $\Phi = xyz\,\Pi$;

$$\Pi = \prod_r \left(\frac{x^2}{a - \Theta_r} + \frac{y^2}{b - \Theta_r} + \frac{z^2}{c - \Theta_r} \right). \tag{21}$$

Die Wurzeln der Polynome P_k, die in Tabelle 1 vorkommen, sind alle reell und liegen zwischen c und a. Wie erwähnt, gehören jeweils $k+1$ solcher Polynome zueinander, indem die entsprechenden Eigenwerte einer Gleichung $(k+1)$-ten Grades genügen. Klein* hat gezeigt, wie diese Polynome eben den $k+1$ Weisen entsprechen, in denen die k Nullpunkte auf die zwei Intervalle $a - b$ und $b - c$ verteilt werden können. Wir können daher jede Lamésche Funktion durch ein Schema (Fig. 1) charakterisieren. Die Doppelpunkte sollen Nullpunkte in den Intervallen andeuten; ein Punkt an der Stelle a, b oder c bedeutet, daß die bezügliche Funktion einen Faktor von der Form $\sqrt{\lambda - a}$, $\sqrt{\lambda - b}$ oder $\sqrt{\lambda - c}$ enthält. Das gegebene Schema bezieht sich also auf eine Funktion von der Form $\sqrt{(\lambda - a)(\lambda - b)}\,P_3(\lambda)$. Die Ordnung j der Laméschen Funktion, d. h. der Grad des zugehörigen Polynoms Φ in (21), wird gleich der Anzahl der Punkte im Schema (in obigem Schema gilt $j = 8$).

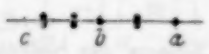


Fig. 1.

Für Systeme eines Freiheitsgrades, wie den harmonischen Oszillator, gilt der Satz, daß die Energie mit wachsender Anzahl der Nullpunkte in der Eigenfunktion zunimmt. Ein analoger Satz gilt auch hier: Wenn n gleich der Anzahl der Punkte ist, die im Schema links von b liegen, vermindert um die Anzahl, die rechts von b liegt, so nimmt mit wachsendem n der Eigenwert B ab, die Energie des stationären Zustandes also zu. Diese Zahl n, die also die Werte $j, j-1, \ldots, -j$ annehmen kann, wollen wir als die zweite Quantenzahl einführen, die zusammen mit j die stationären Zustände des asymmetrischen Kreisels definiert.

Für die Fälle $j = 0$ bis $j = 4$ sind in der Fig. 2 die verschiedenen möglichen stationären Zustände durch Schemata von der beschriebenen Art charakterisiert; die Doppelpunkte sind dabei der Deut-

* F. Klein, Math. Ann. **18**, 237, 1881; siehe auch T. J. Stieltjes, Acta Mathematica **6**, 321—326, 1885, siehe Whittaker und Watson, 3rd edition, S. 561, wo auch das schöne Stieltjessche Theorem über die Lage der Wurzeln bewiesen wird.

lichkeit wegen durch Kreise ersetzt worden. Die Quantenzahl n ist jeweils links beigefügt.

Zustände, wo die zugehörigen Eigenwerte sich als Wurzeln desselben Polynoms in B ergeben, sind durch rechts angebrachte Klammern als zusammengehörig gekennzeichnet.

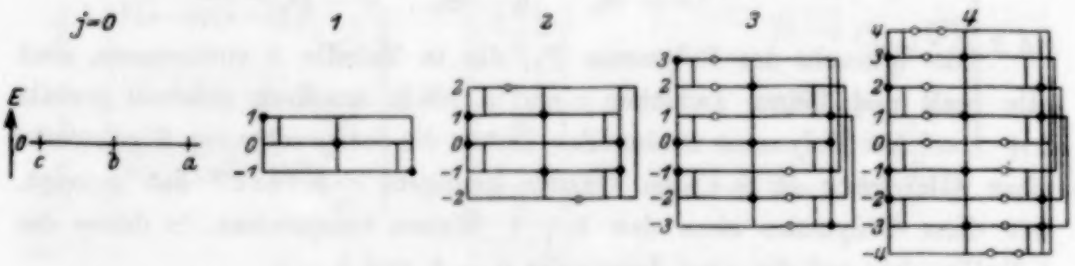


Fig. 2.
Schema der Nullpunkte der Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels. Die vertikale Anordnung entspricht jeweils der Reihenfolge der Energiewerte.

Die Eigenfunktionen U, ausgedrückt als Polynome in x, y, z*, und die zugehörigen Energiewerte sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Man bedenke, daß $1/a$, $1/b$, $1/c$ die Trägheitsmomente um die x-, y- und z-Achse sind, und daß wir angenommen haben $a > b > c$. Es ist die folgende Abkürzung eingeführt:

$$(\Theta) = \frac{x^2}{a-\Theta} + \frac{y^2}{b-\Theta} + \frac{z^2}{c-\Theta}. \tag{22}$$

§ 4. Es ist von Interesse, einige Grenzfälle näher zu betrachten. Wir wollen zuerst den Grenzfall des symmetrischen Kreisels untersuchen; dieser entsteht, wenn man b entweder mit c oder auch mit a zusammenfallen läßt. Bei stetiger Variation von b zwischen a und c werden die Energieniveaus für gleiches j sich niemals überschneiden. Für $b = a$ aber fallen die Niveaupaare $n = j - 2r$ und $n = j - 2r + 1$ ($r = 1, 2, \ldots, j-1$) jeweils zusammen, während das Niveau $n = j$ einfach bleibt. Für $b = c$ fallen die Niveaupaare $n = j - 2r$ und $n = j - 2r - 1$ ($r = 0, 1, \cdots, j-1$) jeweils zusammen, während das Niveau $n = -j$ einfach bleibt. In der Fig. 2 sind die zusammenfallenden Niveaus bei $b = a$ bzw. $b = c$ durch kleine vertikale Striche zwischen den vertikalen Linien, die b und a bzw. b und c entsprechen, verbunden. In diesen Grenzfällen

* Diese Koordinaten kann man deuten als die Koordinaten eines Punktes, der sich auf der raumfesten Z-Achse im Abstand 1 vom Ursprung befindet, bezogen auf das körperfeste Koordinatensystem x, y, z.

Tabelle 2. Eigenfunktionen und Energiewerte des asymetrischen Kreisels.

j	n	U	$\frac{8\pi^2 E}{h^2}$	
0	0	1	0	
1	1	z	$a+b$	
	0	y	$a+c$	
	-1	x	$b+c$	
2	2	(Θ_1)	$4(a+b+c)-6\Theta_1$	
	1	yz	$4a+b+c$	$\Theta_1 < \Theta_2$ $\quad \frac{1}{a-\Theta_r}+\frac{1}{b-\Theta_r}+\frac{1}{c-\Theta_r}=0$
	0	xz	$a+4b+c$	
	-1	xy	$a+b+4c$	
	-2	(Θ_2)	$4(a+b+c)-6\Theta_2$	
3	3	$z(\Theta_1)$	$9a+9b+4c-10\Theta_1$	$\Theta_1 < \Theta_2$ $\quad \frac{1}{a-\Theta_r}+\frac{1}{b-\Theta_r}+\frac{3}{c-\Theta_r}=0$
	2	$y(\Theta_1')$	$9a+4b+9c-10\Theta_1'$	
	1	$x(\Theta_1'')$	$4a+9b+9c-10\Theta_1''$	$\Theta_1' < \Theta_2'$ $\quad \frac{1}{a-\Theta_r'}+\frac{3}{b-\Theta_r'}+\frac{1}{c-\Theta_r'}=0$
	0	xyz	$4(a+b+c)$	
	-1	$z(\Theta_2)$	$9a+9b+4c-10\Theta_2$	
	-2	$y(\Theta_2')$	$9a+4b+9c-10\Theta_2'$	$\Theta_1'' < \Theta_2''$ $\quad \frac{3}{a-\Theta_r''}+\frac{1}{b-\Theta_r''}+\frac{1}{c-\Theta_r''}=0$
	-3	$x(\Theta_2'')$	$4a+9b+9c-10\Theta_2''$	
4	4	$(\eta_1)(\zeta_1)$	α_1	$\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$
	3	$yz(\Theta_1)$	$16a+9b+9c-14\Theta_1$	$\alpha_r^3-20\alpha_r^2(a+b+c)+16\alpha_r\{4(a+b+c)^2+13(ab+bc+ca)\}$
	2	$xz(\Theta_1')$	$9a+16b+9c-14\Theta_1'$	$-320\{7abc+2(a+b+c)(ab+bc+ca)\}=0$
	1	$xy(\Theta_1'')$	$9a+9b+16c-14\Theta_1''$	$\eta_r+\zeta_r=-\frac{1}{14}\{-\alpha_r+16(a+b+c)\}$
	0	$(\eta_2)(\zeta_2)$	α_2	$\eta_r\zeta_r=\frac{1}{280}\{-\alpha_r+16(a+b+c)\}\{-\alpha_r+4(a+b+c)\}$
	-1	$yz(\Theta_2)$	$16a+9b+9c-14\Theta_2$	$+\frac{3}{5}(ab+bc+ca)$
	-2	$xz(\Theta_2')$	$9a+16b+9c-14\Theta_2'$	$\Theta_1 < \Theta_2$ $\quad \frac{1}{a-\Theta_r}+\frac{3}{b-\Theta_r}+\frac{3}{c-\Theta_r}=0$
	-3	$xy(\Theta_2'')$	$9a+9b+16c-14\Theta_2''$	
	-4	$(\eta_3)(\zeta_3)$	α_3	$\Theta_1' < \Theta_2'$ $\quad \frac{3}{a-\Theta_r'}+\frac{1}{b-\Theta_r'}+\frac{3}{c-\Theta_r'}=0$
				$\Theta_1'' < \Theta_2''$ $\quad \frac{3}{a-\Theta_r''}+\frac{3}{b-\Theta_r''}+\frac{1}{c-\Theta_r''}=0$

gilt die von Reiche* und von Kronig und Rabi** gefundene einfache Formel für die Energieniveaus:

$$\left.\begin{aligned} \frac{8\pi^2 E}{h^2} &= cj(j+1)+(a-c)n'^2 \quad \left[b=c;\ n'=\frac{j+n}{2} \text{ oder } \frac{j+n+1}{2}\right], \\ \frac{8\pi^2 E}{h^2} &= aj(j+1)-(a-c)n''^2 \quad \left[b=a;\ n''=\frac{j-n}{2} \text{ oder } \frac{j-n+1}{2}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

In den betrachteten Grenzfällen arten die elliptischen Koordinaten in Polarkoordinaten aus. Im Falle $b = a$ wird die Funktion $W(\mu)$ zu $\cos n''\varphi$ oder $\sin n''\varphi$, während $V(\lambda)$ in die von den erwähnten Autoren angegebenen, durch hypergeometrische Reihen darstellbaren Polynome übergeht [in unserem Falle des verschwindenden Drehimpulses um die Z-Achse werden es die bekannten Funktionen $P_j^{n''}(\cos\vartheta)$].

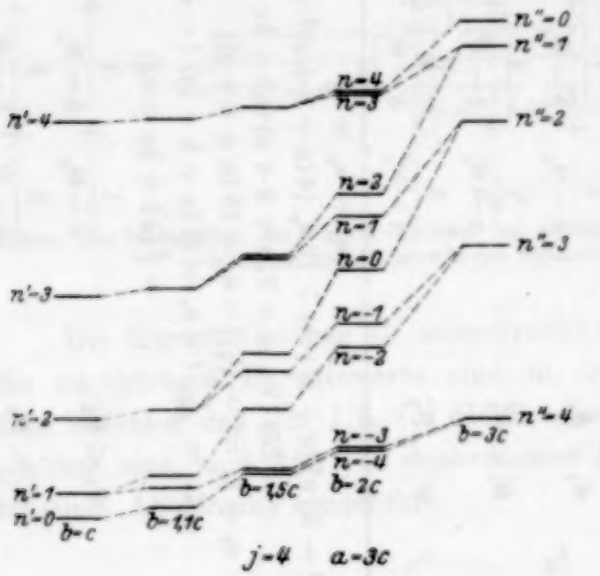


Fig. 3.
Die Energiewerte des asymmetrischen Kreisels bei totalem Drehimpuls $4h/2\pi$ und variabelem mittleren Trägheitsmoment.

Aus der Betrachtung dieser Grenzfälle ersehen wir, daß die Energieniveaus im allgemeinen nicht durch gleichmäßig variierende Intervalle getrennt sind, sondern daß abwechselnd große und kleine Intervalle vorkommen werden. Die Fig. 3 gibt eine Illustration der Lage der Energieniveaus für den Fall $j = 4$, wobei $a = 3c$ gewählt ist und b die Werte c, $1{,}1\,c$, $1{,}5\,c$, $2c$ und $3c$ annimmt. Für $b = 2c = \frac{a+c}{2}$ wird die Aufspaltung offenbar symmetrisch in bezug auf $n = 0$.

Die Aufspaltung, welche die Niveaus beim Asymmetrischwerden des Kreisels erleiden, entspricht gerade*** der klassisch unanschaulichen Verdopplung der Rotationsniveaus bei zweiatomigen Molekülen (σ-type doubling), die von der Rotationsverzerrung des Moleküls stammt und die

* F. Reiche und H. Rademacher, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926.

** R. de L. Kronig und J. J. Rabi, Phys. Rev. **29**, 262, 1927.

*** In einer neuerdings erschienenen Note (Bull. Amer. Phys. Soc. **3**, Nr. 7, S. 21) erwähnt S. C. Wang diesen Umstand und berechnet die Aufspaltung bei kleiner Asymmetrie.

eingehend von Kronig* erklärt und untersucht worden ist. Diese Unanschaulichkeit der durch unsere Lösungen dargestellten Zustände müssen wir uns vor Augen halten, wenn wir den Grenzfall großer Quantenzahlen untersuchen. In der alten Quantentheorie stieß man beim asymmetrischen Kreisel auf die Schwierigkeit, daß man in der klassischen Mechanik mit zweierlei Arten von Bewegungen des Kreisels zu rechnen hatte, die durch die unstabile Rotation um die Achse des mittleren Trägheitsmoments voneinander getrennt sind. Man hatte daher zwei Arten von stationären Zuständen zu unterscheiden, die in bezug auf Übergänge als völlig getrennt zu betrachten waren. Diese Schwierigkeit kommt in der Quantenmechanik natürlich nicht mehr vor. Dies hängt offenbar nahe damit zusammen, daß wir jetzt für jeden j-Wert $2j+1$ verschiedene Energieniveaus bekommen, während die alte Theorie nur zu $j+1$ Niveaus führte. Trotzdem müssen wir erwarten, daß die alte Quantisierung in der Grenze großer Quantenzahlen eine asymptotische Annäherung an die richtigen Energieniveaus zu geben imstande ist. Diese Annäherung kann man folgendermaßen übersehen.

Nach der alten Quantentheorie** hatte man die Schnittkurven des dreiachsigen Ellipsoids

$$a x^2 + b y^2 + c z^2 = \frac{2E}{P^2} \tag{24}$$

mit der Kugel

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1 \tag{25}$$

zu betrachten (E = Energie, P = totaler Drehimpuls); man setzte $P = jh/2\pi$ und hatte dafür zu sorgen, daß das Areal, welches auf der Kugelfläche von einer der beiden Schnittkurven umschlossen wird, einem ganzen Vielfachen von $2\pi/j$ gleich war. Um eine Annäherung an die Quantenmechanik zu erhalten, hat man diese Regel dahin abzuändern, daß das erwähnte Areal einem halbzahligen Vielfachen von $2\pi/j + {}^1/_2$ gleich wird; die so erhaltenen E-Werte entsprechen für große j jeweils zwei nahe zusammenfallenden Energieniveaus der quantenmechanischen Lösung***. Man setze also $P = (j + {}^1/_2)\,\frac{h}{2\pi}$ und konstruiere

---

* R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1928; **50**, 347, 1928; siehe auch E. L. Hill und T. H. van Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928.

** H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 343, 1923.

*** Wendet man das Wentzel-Brillouinsche Näherungsverfahren zur angenäherten Konstruktion von $V(\lambda)$ im Gebiet, wo $j(j+1)b + B < 0$ [bzw. von $W(\mu)$ im Gebiet, wo $j(j+1)b + B > 0$], an, so bekommt man in erster Näherung Energieniveaus, die jeweils einem Paare $n = j - 2r - 1$, $n = j - 2r$ (bzw. $n = j - 2r$, $n = j - 2r + 1$) entsprechen, und die der erwähnten halbzahligen Quantisierung der alten Quantentheorie entsprechen.

$2j+2$ Ellipsoide von der Form (24) derart, daß das erste $2E_{j+1/2} = aP^2$ entspricht und die Kugel (25) also außen in $x = \pm 1$ berührt, während das letzte $2E_{-j-1/2} = cP^2$ entspricht und die Kugel innen in $x = \pm 1$ berührt. Diese E-Werte und die dazwischen gelegenen, die den Energiewerten $E_{j-1/2}$, $E_{j-3/2}$, ..., $E_{-j+1/2}$ entsprechen, sollen so sein, daß beim Übergang von einem E-Wert zum nächstniedrigen die entsprechenden Schnittkurven zusammen ein Areal auf der Kugelfläche überstreichen, das gleich $4\pi/2j+1$ ist. Die richtigen Energiewerte $E_j^{(n)}$ sollen nun jeweils zwischen zwei aufeinanderfolgenden $E_{n\pm 1/2}$-Werten liegen, d. h.

$$E_{j+1/2} > E_j^{(j)} > E_{j-1/2} > E_j^{(j-1)} > \cdots > E_j^{(-j)} > E_{-j-1/2}. \quad (26)$$

Da das Areal, das die Schnittkurven auf der Kugel ausschneiden, durch ein vollständiges elliptisches Integral dritter Gattung gegeben ist, läßt sich kein einfacher analytischer Ausdruck für die $E_{n\pm 1/2}$-Werte angeben.

In dem Grenzfall des symmetrischen Kreisels sollen, wie erwähnt, die Energiewerte jeweils zusammenfallende Paare bilden. Das bedeutet, daß die Reihe der Ungleichheitszeichen in (26) ersetzt wird durch eine Reihe, wo jeweils zwei Ungleichheitszeichen mit zwei Gleichheitszeichen abwechseln; für den Fall $b = a$:

$$E_{j+1/2} = E^{(j)} > E_{j-1/2} > E^{(j-1)} = E_{j-3/2} = E^{(j-2)} > E_{j-3/2} > \cdots,$$

für den Fall $b = c$:

$$E_{j+1/2} > E^{(j)} = E_{j-1/2} = E^{(j-1)} > E_{j-3/2} > E^{(j-2)} = E_{j-3/2} = \cdots$$

Die asymptotischen Energieausdrücke, die man so bekommt, unterscheiden sich von den durch (23) gegebenen nur dadurch, daß $j(j+1)$ durch $(j+1/2)^2$ ersetzt ist.

§ 5. Die Frage nach der physikalischen Anwendung unserer Analyse auf die Eigenschaften von Molekülen mit mehr als zwei Atomen wollen wir bei dieser Gelegenheit nur ganz kurz berühren. Zunächst sieht man, daß die obigen Formeln nur Anwendung finden können auf Moleküle, die im nullten Rotationszustand keinen resultierenden Drehimpuls haben. Im entgegengesetzten Falle hätte man das quantenmechanische Analogon des in der alten Quantentheorie behandelten* Kreisels mit eingebautem Schwungrad zu betrachten. Selbst bei drehimpulslosen Molekülen hat man aber noch besonders die Reaktion zu untersuchen, welche der zeitlich variable Drehimpuls der Elektronen auf die Kernbewegung ausübt; diese Reaktion hat ja einen nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die kinetische Energie der Kerne**.

* H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 343, 1923.

** M. Born und R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

Für Moleküle, für welche der Rotationsanteil der Eigenfunktionen durch unsere Formeln richtig wiedergegeben wird, kann man diese zur Diskussion der Übergangswahrscheinlichkeiten verwenden. Die Auswahlregel, daß j nur um Eins oder Null springen kann, folgt sofort allgemein aus den Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen. Unsere Formeln sind auch sofort geeignet zur Diskussion der Übergänge, bei denen j um Eins springt, und ergeben verschiedene Auswahlregeln, je nachdem das elektrische Moment parallel einer der Hauptträgheitsachsen liegt oder gewisse Winkel mit diesen Achsen bildet. Für den Fall, daß j nicht springt, stört der einschränkende Umstand, daß die von uns angegebenen Eigenfunktionen sich auf verschwindenden Drehimpuls um eine raumfeste Achse beziehen. Sprünge, bei denen j sich nicht ändert, sind ja zwischen solchen Zuständen unmöglich. Nach der Bemerkung auf S. 555 kann man sich leicht von der erwähnten Einschränkung befreien. Auf die hiermit zusammenhängenden Fragen wollen wir jedoch an dieser Stelle nicht näher eingehen.

Utrecht, Dezember 1928.

Über die Feinstruktur des K-Niveauverlaufs.

Von **V. Dolejšek** und **K. Pestrecov** in Prag.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1929.)

Es wird der Verlauf der K-Niveauwerte der freien Elemente in der ersten Hälfte der kleinen Periode des periodischen Systems verfolgt, wobei die bisherigen Werte der freien Elemente durch neue Messungen ergänzt sind (Atomnummer 30, 29, 28, 26). Die gemessenen Frequenzwerte aller solchen Elemente sind mit den berechneten Werten der Gleichung $\frac{\nu}{R} = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4$ verglichen (wo die Koeffizienten so berechnet sind, daß die Gleichung die Edelgase durchläuft). Die Differenzen $\Delta\frac{\nu}{R} = \frac{\nu}{R_{\text{ber.}}} - \frac{\nu}{R_{\text{beob.}}}$ als Funktion der Ordnungszahl N aufgetragen, zeigen deutliche periodische Schwankungen an den ausgezeichneten Stellen des periodischen Systems. Der periodische und kontinuierliche Charakter dieser Schwankungen wird in der bisher erzielten Genauigkeit bewiesen.

Wir haben in dieser Zeitschrift berichtet*, daß es möglich ist, den Verlauf der Linienwerte im periodischen System durch die Gleichung

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = a' + b'N + c'N^2 + d'N^3$$

darzustellen, wo a', b', c', ... die empirisch bestimmten Koeffizienten der Kurve sind, N die Atomzahl. Die Differenzen der berechneten und der gemessenen $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte,

$$\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \sqrt{\frac{\nu}{R_{\text{ber.}}}} - \sqrt{\frac{\nu}{R_{\text{beob.}}}},$$

aufgetragen als Funktion der Atomzahl, zeigen deutliche periodische Schwankungen**, die sich dem glatten Verlauf der Gleichung überlagern.

In einer weiteren Arbeit haben wir gezeigt***, daß die periodischen Schwankungen deutlicher darstellbar sind, wenn man den Verlauf der Werte in den Frequenzen ν/R verfolgt, also die Gleichung

$$\frac{\nu}{R} = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4$$

benutzt. Die Koeffizienten der Gleichung sind so berechnet, daß die Gleichung die Werte der Edelgase durchläuft. Die Differenzen der be-

---

* V. Dolejšek, ZS. f. Phys. **46**, 132, 1927.

** V. Dolejšek und M. A. Valouch, Bulletin de l'Academie des Sciences, Prag 1929, im Druck.

*** K. Pestrecov, Publ. de la Fac. des Sciences, Nr. 89, Prag 1928.

rechneten und gemessenen Werte $\Delta \frac{\nu}{R}$ der übrigen Elemente, als Funktion der Atomnummer aufgetragen, stellen die erwähnten periodischen Schwankungen dar. Die periodischen Schwankungen $\Delta \frac{\nu}{R}$ sind mit den $\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}}$ im Verhältnis

$$\frac{\Delta \frac{\nu}{R}}{\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}}} = 2\sqrt{\frac{\nu}{R}}.$$

Durch graphische Darstellung dieser $\Delta \frac{r}{R}$-Werte ist es möglich, den Verlauf der Schwankungen der Niveauwerte sehr genau zu bestimmen*.

Um den Charakter dieser Schwankungen und so die Feinstruktur des Verlaufs genau zu bestimmen, muß man Rücksicht nehmen auf den Umstand, daß die Werte der Absorptionskanten der Elemente von der chemischen Bindung abhängen.

Wie aus den Arbeiten von A. E. Lindh**, O. Stelling***, D. Coster**** u. a. erhellt, zeigen die K-Niveauwerte eine beträchtliche Abhängigkeit von der chemischen Bindung. Besonders bei den niedrigen Elementen ist der Einfluß der chemischen Bindung auf die Niveauwerte groß, und viel größer als bei den Linienwerten†.

Wenn man also den Verlauf der Niveauwerte genau verfolgen will, muß man auf diese Abhängigkeit Rücksicht nehmen und nur solche Werte benutzen, welche demselben chemischen Zustande entsprechen. Dadurch werden sowohl die Einflüsse der chemischen Bindung als auch die dadurch verursachten Unstetigkeiten im Verlauf ausgeschlossen, die früher oft der Meßgenauigkeit, zugeschrieben wurden. Außerdem bietet sich so die Möglichkeit, den Verlauf der homologen chemischen Bindungen zu vergleichen, worüber in einer anderen Arbeit mit St. Utrysko berichtet wird.

In vorliegender Arbeit haben wir den Verlauf der K-Niveauwerte der freien Elemente (in nullvalenter Form, nicht gebunden) untersucht. Bei den Messungen haben wir die Methode, die M. A. Valouch bei den Untersuchungen der K-Absorptionskante des Elements Atomnummer 27 angegeben hat, benutzt††.

---

* V. Dolejšek et K. Pestrecov, C. R. Séance, 28. Dezember 1928.
** A. E. Lindh, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.
*** O. Stelling, Dissertation Lund, 1924.
**** D. Coster, ZS. f. Phys. **35**, 83, 1924.
† Bäcklin, ebenda **33**, 555, 1925.
†† M. A. Valouch, Publication de l'Université Charles, Nr. 82, 1928.

Sein Wert für Kobalt (freies Element), 1604,4 X-E., stimmt mit unseren Messungen sehr gut überein. Für die Elemente Fe (26), Ni (28), Cu (29), Zn (30) haben wir für die *K*-Niveaus folgende Werte bekommen.

Tabelle 1.

Atomnummer	Element	λ	ν/R
30	Zn	1280,5	711,63
29	Cu	1377,5	661,54
28	Ni	1484,7	613,75
27	Co	1604,4 *	567,98
26	Fe	1739,5	523,86

Die erzielte Genauigkeit ersieht man aus den mikrophotometrischen Kurven der *K*-Absorptionskante von Ni. Als Beispiel ist eine Aufnahme mit Wolframlinien gewählt (Fig. 1 a). Man sieht, daß die Ni-Absorptions-

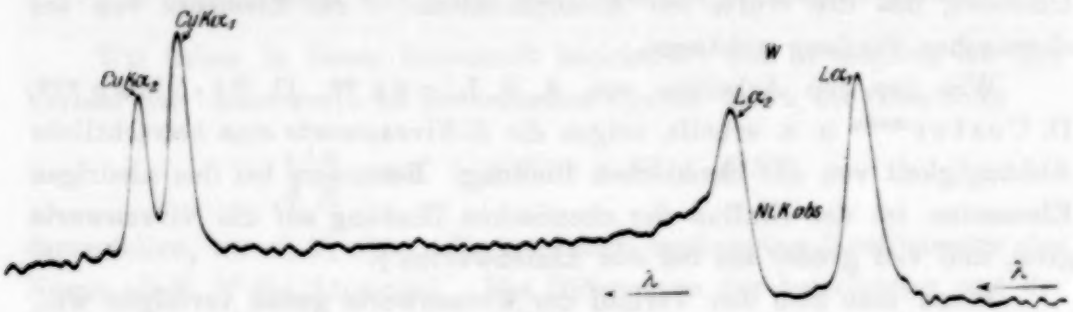


Fig. 1 a.

Fig. 1 b.

kante eine härtere Wellenlänge hat als die W $L\alpha_2$-Linie, so daß das Intensitätsverhältnis der beiden Wolframlinien sichtlich verändert ist. Der früher um 4 X-E. größere Wert müßte jenes Verhältnis der beiden Wolframlinien geben, welches sich ohne Ni-Absorptionskante in Fig. 1 b zeigt.

Durch die in Tabelle 1 aufgeführten gemessenen Werte der freien Elemente haben wir die Reihe der niedrigeren, schon früher gemessenen er-

gänzt. Unsere Werte schließen sich sehr gut denen von K. Chamberlain* (für die freien Elemente Atomnummer 25, 24, 23, 22), von A. Lindh** (für die Elemente 25, 24, 23, 22, 20, 19, 16, 15, 14) und denen von H. Fricke*** (für Argon 18) an. Außerdem stimmen die Werte von H. Fricke für Atomnummer 13 und 12 (Al und Mg) überein, so daß es den Anschein hat, daß dieselben auch für freie Elemente und mit großer Genauigkeit gemessen worden sind.

Durch die Ergänzung der Wertereihe der freien Elemente in der Umgebung der Atomnummer 29 können wir mit vollkommener Sicherheit

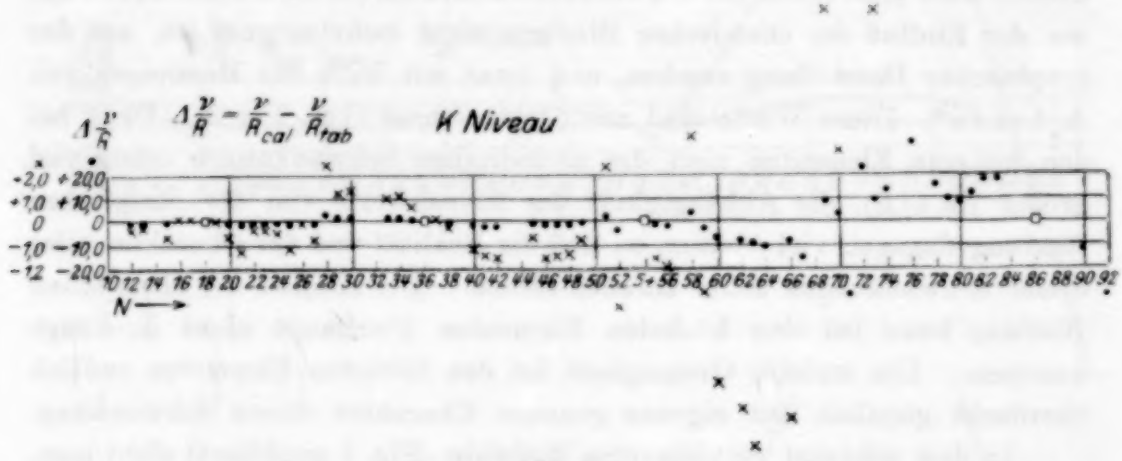


Fig. 2.

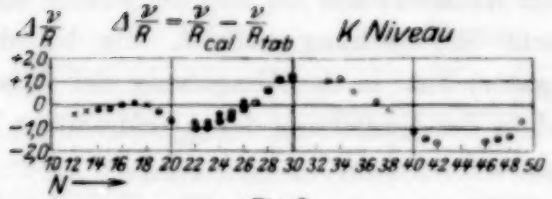



Fig. 3.

den Charakter der Änderung in dem Verlauf der ersten Hälfte der kleinen Periode bestimmen.

Aus den graphischen Darstellungen, in denen die Differenzen $\Delta \frac{\nu}{R}$ als Funktion der Atomnummer aufgetragen sind (und zwar in Fig. 2 alle bisherigen Werte ohne Rücksicht auf die chemische Bindung, Fig. 3 nur die Werte der freien Elemente für niedrige Atomnummern), sieht man deutlich, daß die $\Delta \frac{\nu}{R}$-Werte der freien Elemente (Fig. 2) um den glatten

* K. Chamberlain, Phys. Rev. **26**, 525, 1925.
** A. E. Lindh, Phys. ZS. **28**, 60, 1927.
*** H. Fricke, Phys. Rev. **16**, 202, 1920.

Verlauf der durch die Edelgase hindurchgehenden Kurve periodisch schwanken. Aus dem Vergleich der beiden Darstellungen (Fig. 2 und 3) kann man den auf den Verlauf störend einwirkenden Einfluß der chemischen Bindung, welcher bei den niedrigen Elementen ziemlich groß ist, abschätzen. Weiter sieht man, daß die Regelmäßigkeit dieser periodischen Schwankung in der Umgebung der Atomnummer 29 früher durch den störenden Einfluß der chemischen Bindung gänzlich verdeckt wurde. Den periodischen Charakter dieser Schwankungen, welche die Feinstruktur des K-Niveauverlaufs darstellen, kann man an den weiteren ausgezeichneten Stellen auch jetzt schon bei den höheren Elementen bis zur Atomnummer 49, wo der Einfluß der chemischen Bindung nicht mehr so groß ist, aus der graphischen Darstellung ersehen, und zwar mit Hilfe der Messungen von A. Leide*. Diese Werte sind mit ⊙ bezeichnet (vgl. Fig. 3). Denn bei den höheren Elementen sind die periodischen Schwankungen schon viel größer (in ν/R), die Abhängigkeit der Niveauwerte von der chemischen Bindung dagegen viel kleiner, so daß die Realität und der Charakter aller dieser Schwankungen außer Zweifel stehen. Der Einfluß der chemischen Bindung kann bei den höchsten Elementen überhaupt nicht in Frage kommen. Die erzielte Genauigkeit bei den höchsten Elementen endlich überdeckt gänzlich den eigenen genauen Charakter dieser Schwankung.

In dem zehnmal verkleinerten Maßstabe (Fig. 1 punktiert) sieht man, daß zwischen den beiden Edelgasen Atomnummer 54 und 86 wieder eine, allerdings viel größere periodische Schwankung auftritt, die bei den seltenen Erden ihr Maximum (negativ) hat, in der Umgebung der Atomnummer 72 ihren Sinn ändert und in der Umgebung der Atomnummer 78 wieder ein Maximum (positiv) hat.

Die neue Bestimmung der K-Niveauwerte dieser Elemente ist im Gange. Es wird so die genaue Bestimmung der Gleichungskoeffizienten des K-Niveaus als Ausgangspunkt für andere Niveaus erzielt.

So können wir aus den Werten der freien Elemente für das K-Niveau die Werte der anderen Niveaus berechnen. Als Beispiel geben wir den Verlauf des L_{III}- und L_{II}-Niveaus. Die graphischen Darstellungen (Fig. 4 und 5) zeigen den Verlauf der Abweichungen $\left(\Delta \frac{\nu}{R}\text{-Werte}\right)$ von der erwähnten, durch die Edelgase hindurchgehenden Gleichung, das ist die Feinstruktur des L_{II}- und L_{III}-Niveauverlaufs. Die L-Niveauwerte sind berechnet für die niedrigeren Elemente bis zur Atomnummer 42. Für die übrigen höheren Elemente liegen direkt gemessene Werte vor.

* A. Leide, ZS. f. Phys. **39**, 698, 1926.

Bei den Elementen Atomnummer 45 bis 49 wirkt auf die Regelmäßigkeit der Schwankung der direkt gemessenen L-Niveauwerte störend der Einfluß der chemischen Bindung, ebenso wie bei den niedrigen Elementen des K-Niveaus. Bei den Elementen Atomnummer 50 bis 54 liegen für das L_{III}-Niveau die Messungen für freie Elemente von K. Chamberlain*, D. Coster** und J. Tandberg*** vor. Wie man aus der Fig. 4 ersieht, zeigen alle diese Werte freier Elemente zwischen

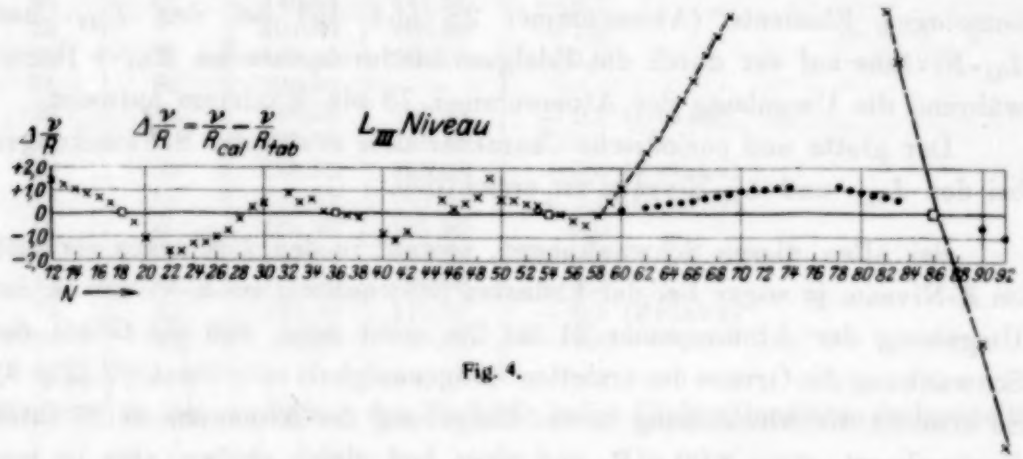


Fig. 4.

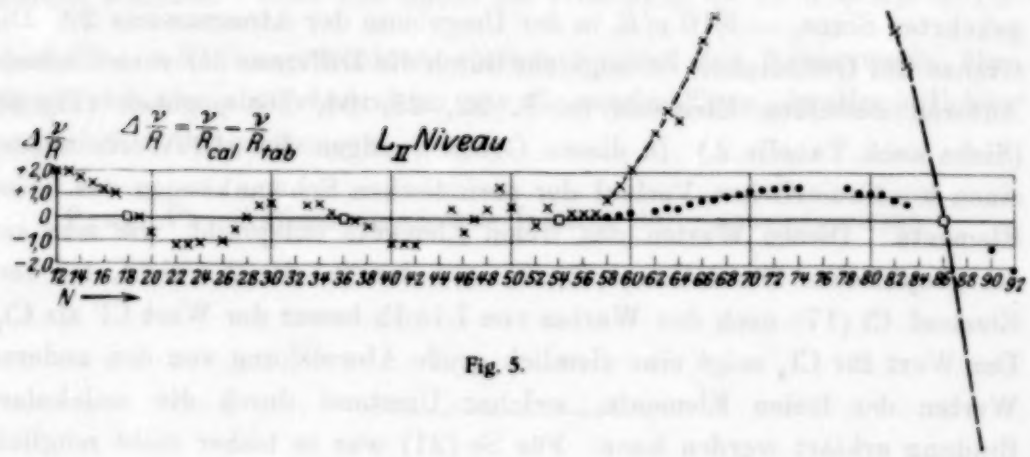


Fig. 5.

Atomnummer 46 bis 54 eine durch den Einfluß der chemischen Bindung früher verdeckte periodische Schwankung. Die gute Genauigkeit dieser gemessenen Werte kann man bei dem Element Atomnummer 53 aus dem Vergleich der beiden Werte von Coster (+) und Tandberg (⊙) beurteilen.

---

* K. Chamberlain, Phys. Rev. **26**, 525, 1925.

** D. Coster, ZS. f. Phys. **31**, 898, 1925 und l. c.

*** J. G. Tandberg, Ark. för. Mat., Astr. och Fysik **18**, Nr. 14, 1924.

Die $\Delta \frac{\nu}{R}$-Werte für die höchsten Elemente sind außer in dem angeführten Maßstabe noch (punktiert) zehnmal verkleinert eingetragen. Wegen der günstigeren Meßverhältnisse als bei den K-Niveauwerten der höchsten Elemente zeigen die Werte der beiden L-Niveaus genau den glatten Charakter der (in der Umgebung der Atomnummer 78 ihr Maximum erreichenden) periodischen Schwankung (Fig. 4 und 5). Es ist sehr bemerkenswert, daß die Elemente der Umgebung der zur Atomnummer 78 homologen Elemente (Atomnummer 28 und 46) bei den L_{III}- und L_{II}-Niveaus auf der durch die Edelgase hindurchgehenden Kurve liegen, während die Umgebung der Atomnummer 78 ein Maximum aufweist.

Der glatte und periodische Charakter aller erwähnten Schwankungen bei den L_{III}- und L_{II}-Niveaus ist ersichtlich.

Bei allen diesen Schwankungen, sowohl in den L-Niveaus als auch im K-Niveau, ja sogar bei der kleinsten Schwankung im K-Niveau in der Umgebung der Atomnummer 21 bis 29, sieht man, daß die Größe der Schwankung die Grenze der erzielten Meßgenauigkeit sehr übertrifft (Fig. 3). So erreicht die Abweichung in der Umgebung der Atomnummer 22 ihren Maximalwert, etwa 1,00 ν/R, und einen fast gleich großen, aber im umgekehrten Sinne, — 1,10 ν/R, in der Umgebung der Atomnummer 29. Die Grenze der Genauigkeit ist ungefähr durch die Differenz der verschiedenen Autoren desselben Elements (z. B. 22, 23, 24, 26) gegeben (Fig. 3). (Siehe auch Tabelle 2.) In diesen Grenzen zeigen die ν/R-Werte wieder einen kontinuierlichen Verlauf der periodischen Schwankungen des freien Elements Diesen Werten des freien Elements entspricht, wie man aus der graphischen Darstellung (Fig. 3) und der Tabelle 2 ersieht, bei dem Element Cl (17) nach den Werten von Lindh besser der Wert Cl′ als Cl_2. Der Wert für Cl_2 zeigt eine ziemlich große Abweichung von den anderen Werten der freien Elemente, welcher Umstand durch die molekulare Bindung erklärt werden kann. Für Sc (21) war es bisher nicht möglich, den Wert der Absorptionskante für das freie Element zu bestimmen.

Aus allen erwähnten graphischen Darstellungen des Feinstrukturverlaufs der homologen freien Elemente geht hervor, daß die Feinstruktur des K-Niveauverlaufs einen ganz regelmäßigen, glatten Charakter hat, daß also bei der bisher erzielten Genauigkeit keine Diskontinuitäten in diesen Schwankungen zu erkennen sind, welche man nach der stufenweisen Ausbildung der Atome erwarten könnte. Da auch die ν/R-Werte der Gleichung selbst keine Diskontinuitäten enthalten, zeigt sich bei dieser unserer genauen Kontrolle, daß so wie bei den Linien auch bei den

Tabelle 2.

Atomnummer	Element	$\nu/R_{ber.}$	$\nu/R_{beob.}$	Δ			
30	Zn	712,78	711,63	+ 1,2			
29	Cu	662,62	661,54	+ 1,1			
28	Ni	614,41	613,75	+ 0,6			
27	Co	568,11	567,98	+ 0,1	(Valouch)		
26	Fe	523,73	523,86	− 0,2		+ 0,1	(Lindh)
25	Mn	481,24	481,79	− 0,6	(Chamberlain)	− 0,3	"
24	Cr	440,63	441,31	− 0,7	"	—	
23	V	401,89	402,88	− 1,0	"	− 0,8	"
22	Ti	365,00	366,03	− 1,0	"	− 0,8	"
21	Sc	329,95	—	—			
20	Ca	296,73	297,38	− 0,7	(Lindh)		
19	K	265,33	265,60	− 0,3	"		
18	Ar	235,73	235,73	0,0	(Fricke)		
17	Cl	207,92	207,84	+ 0,1	(Lindh)		
16	S	181,90	181,93	0,0	"		
15	P	157,64	157,82	− 0,2	"		
14	Si	135,15	135,38	− 0,2	"		
13	Al	114,40	114,67	− 0,3	(Fricke)		
12	Mg	95,40	95,81	− 0,4	"		

Niveaus in der Änderung des Verlaufs keine Diskontinuitäten festgestellt werden konnten. Über den durch die Gleichung $\frac{\nu}{R} = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4$ ausgedrückten glatten Verlauf der Niveauwerte überlagern sich also als Feinstruktur nur die regelmäßigen „kontinuierlichen" periodischen Schwankungen.

Prag, Physikalisch-chemisches Institut der Karlsuniversität.

Über mikroskopische Abbildungserscheinungen.

Von C. Lakeman und J. Th. Groosmuller in Amsterdam.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Januar 1929.)

Es wird eine Erweiterung der Abbeschen sowie der Berekschen Theorie für Gitter gegeben. Die Abbildungserscheinungen, welche mit endlichem Beleuchtungsaperturbereich auftreten können, sind mit dieser Betrachtung verglichen worden.

§ 1. In zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand* haben wir die Abbildungserscheinungen eines Doppelspaltes untersucht mit der Absicht, die Bereksche Theorie des Konsonanzgrades** zu prüfen.

In vorliegender Abhandlung geben wir die Resultate einer Untersuchung über Erscheinungen, welche bei der Abbildung von nicht selbstleuchtenden Gittern entstehen.

Es war nötig, eine Erweiterung der Abbeschen sowie der Berekschen Theorie zu geben, welche wir im folgenden auseinandersetzen.

Wir werden zeigen, daß ein tatsächlicher Unterschied zwischen selbstleuchtenden und nichtselbstleuchtenden Gegenständen besteht, welcher sich im Falle periodischer Strukturen mittels einer Anzahl von Konsonanzgraden beschreiben läßt.

Auch haben wir — und wir glauben, daß dies von praktischer Bedeutung sein kann — die Abbildungserscheinungen von Gegenständen, welche für eine gewisse Objektivlinse „ultramikroskopisch" sind***, theoretisch und experimentell behandelt.

Unter gewissen Umständen der Beleuchtung kommen wir zu dem Resultat, daß, wenigstens theoretisch (praktisch kommen Schwierigkeiten hinzu), alle periodischen Strukturen mittels einer willkürlichen Objektivöffnung aufzulösen sind, wenn überhaupt eine Auflösung möglich ist.

§ 2. Da die von uns benutzten Gitter mit einem Fernrohr, dessen Objektivlinse mittels eines Spaltes abgeblendet werden konnte, beobachtet wurden, war es möglich, die Theorie sehr einfach zu gestalten und die Gegenstände genau anfertigen zu lassen, so daß die Abmessungen bekannt waren.

---

* Physica **8**, 199, 305, 1928.

** ZS. f. Phys. **36**, 675, 824; **37**, 307, 1926; **40**, 420, 1927.

*** D. h. nach der Abbeschen Theorie nicht aufzulösen sind; Berek schreibt $\sigma < 1/2$ (§ 4).

Nach der Fig. 1, welche ein schematisches Bild des Apparates gibt, kann man die Amplitude einer Welle, welche aus dem Punkte P zu kommen scheint, leicht angeben:

$$A_P = \sum_n \int_{-\xi_0'}^{+\xi_0'} A_n \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r_n + \varrho_n - \sigma}{\lambda} \right) d\xi'. \tag{1}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß r_0 und ϱ_0 groß sind gegen x, ξ und ξ'; weiter haben wir über die Öffnungen in der Objektebene summiert (wir

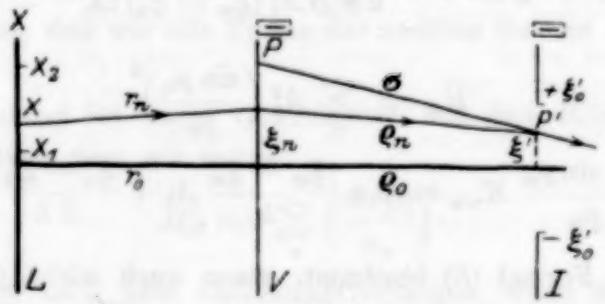


Fig. 1.

L Leuchtfläche; *V* Objektebene; *I* Eintrittspupille.

nehmen den Spalt schmal zur Gitterkonstante) und über der Eintrittspupille integriert.

Wenn wir

$$r_n = r_0 + \frac{(x - \xi_n)^2}{2 r_0}; \quad \varrho_n = \varrho_0 + \frac{(\xi' - \xi_n)^2}{2 \varrho_0}; \quad \sigma = \varrho_0 + \frac{(\xi' - \xi)^2}{2 \varrho_0}$$

einführen, finden wir

$$A_P = \sum_n \frac{2 A_n \varrho_0 \lambda}{2\pi (\xi - \xi_n)} \cdot \sin 2\pi \frac{\xi_0' (\xi - \xi_n)}{\varrho_0 \lambda} \cdot \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r_n}{\lambda} - \frac{\xi_n^2 - \xi^2}{2 \varrho_0 \lambda} \right). \tag{2}$$

Die Intensität setzen wir proportional dem Quadrate der Amplitude, also

$$H_P = \sum_n A_n \left(\frac{\sin p_n}{p_n} \right)^2 + \sum_n \sum_m A_n A_m \frac{\sin p_n \sin p_m}{p_n p_m} \cdot \cos 2\pi \left(\frac{r_m - r_n}{\lambda} + \frac{\xi_m^2 - \xi_n^2}{2 \varrho_0 \lambda} \right), \tag{3}$$

worin

$$p_n = 2\pi \xi_0' (\xi - \xi_n) : \varrho_0 \lambda.$$

Da die Intensität auch von der Breite dx des Beleuchtungsspaltes abhängig ist, können wir die Intensität, welche im Punkte P entsteht, wenn wir einen Spalt von endlicher Breite haben, leicht angeben:

$$\overline{H}_P = \int_{x_1}^{x_2} H_P dx. \tag{4}$$

Schreiben wir

$$(x_2 - x_1) : r_0 = 2\,\overline{\Delta A}_b, \qquad (x_1 + x_2) : r_0 = 2\,A_b,$$

$$K_{nm} = \frac{\sin 2\pi\,\overline{\Delta A}_b\,(\xi_m - \xi_n) : \lambda}{2\pi\,\overline{\Delta A}_b\,(\xi_m - \xi_n) : \lambda},$$

so finden wir:

$$\overline{H}_P = \sum_n A_n^2 \left(\frac{\sin p_n}{p_n}\right)^2$$

$$+ \sum_n \sum_m \frac{\sin p_n \sin p_m}{p_n p_m} K_{nm} \cos 2\pi \left\{\frac{\xi_m - \xi_n}{\lambda} A_b + \frac{\xi_n^2 - \xi_m^2}{2\lambda}\left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\varrho_0}\right)\right\}. \tag{5}$$

§ 3. Die Formel (5) bestimmt, wenn auch nicht ganz streng, die Abbildungserscheinungen in der allgemeinsten Form; die Resultate der Abbeschen Betrachtung sind hierin enthalten, wenn man $K_{nm} = 1$ setzt.

Das ist leicht verständlich, da in der Abbeschen Theorie das Beleuchtungsaperturbereich keine Rolle spielt, $\overline{\Delta A}_b$ also gleich 0 zu setzen ist. Unsere Formel gibt aber mehr; es läßt sich mittels einer gleichen Betrachtung zeigen, daß wir bei selbstleuchtenden Spalten, deren Intensitäten gleich A_n^2 gesetzt werden können, die Formel

$$H'_P = \sum A_n^2 \left(\frac{\sin p_n}{p_n}\right)^2$$

finden, welche auch in (5) enthalten ist, wenn wir $K_{nm} = 0$ setzen.

Es stellt sich also heraus, daß die Differenz zwischen selbstleuchtenden und nichtselbstleuchtenden Gegenständen nur abhängt von einer Anzahl Funktionen, welche wir mit Berek Konsonanzgrade nennen können.

Es ist uns nicht gelungen, den Unterschied mittels eines einzigen Konsonanzgrades anzugeben.

§ 4. Wir geben jetzt eine Vereinfachung der Formel (5) mittels der Annahme, daß die Spalte gleich breit sind ($A_n = A_m$), während auch eine Gitterkonstante s anzugeben ist, so daß:

$$\xi_m - \xi_n = (m - n)\,s.$$

Wenn wir weiter $\sigma = s A_0 : \lambda$ und $A_0 = \xi_0' : p$ setzen, haben wir, wenn wir auch $\xi = \alpha s$ einführen:

$$\overline{H}_P = \sum_n \left(\frac{\sin p_n}{p_n}\right)^2 + \sum_n \sum_m \frac{\sin p_n \sin p_m}{p_n p_m} K_{nm} \cos 2\pi \frac{\sigma}{A_0}(m-n)\left\{A_b + \frac{m+n}{2}\left(\frac{s}{r_0} + \frac{s}{p_0}\right)\right\} \quad (5')$$

$$K_{nm} = \frac{\sin 2\pi\sigma(m-n)\,\overline{\Delta A_b} : A_0}{2\pi\sigma(m-n)\,\overline{\Delta A_b} : A_0}; \qquad p_n = 2\pi\sigma(\alpha - n).$$

Wir fassen jetzt den Fall ins Auge, daß $K_{nm} = 0$, also $\overline{\Delta A_b}$ so groß gegen A_0 ist, daß wir alle Terme der zweiten Summe vernachlässigen können.

Die Abbildung ist dann vergleichbar mit dem Bilde eines selbstleuchtenden Gitters und wir haben:

$$\overline{H}_P' = \sum_n \left(\frac{\sin p_n}{p_n}\right)^2.$$

Wir fragen jetzt nach dem Auflösungsvermögen, wenn wir es mit einer bestimmten Anzahl Spalte zu tun haben. Wir nehmen $\sigma = {}^1/_2$, also $p_n = \pi(\alpha - n)$.

Es ist leicht ersichtlich, daß, wenn $\alpha - n$ eine ganze Zahl ist, alle Funktionen $\frac{\sin p}{p}$ gleich Null sind mit Ausnahme für $\alpha = n$. In diesen Punkten ist

$$\overline{H}_P' = 1.$$

Setzen wir jetzt $\alpha = m + {}^1/_2$, so folgt:

$$\overline{H}_P' = \sum_n \left(\frac{\sin \pi(m - n + {}^1/_2)}{\pi(m - n + {}^1/_2)}\right)^2.$$

Bei zwei Spalten haben wir Maxima bei $\alpha = n$ oder $n + 1$ und ein Minimum bei $\alpha = n + {}^1/_2$:

$$\overline{H}_m' = 2\left(\frac{\sin {}^1/_2\pi}{{}^1/_2\pi}\right)^2 = 0{,}812.$$

Wenn wir mehr Spalte nehmen, so wird H_m immer größer und das Minimum nähert sich dem Werte Eins; bei einer unendlichen Anzahl haben wir

$$H_m' = 2\left\{\left(\frac{\sin {}^1/_2\pi}{{}^1/_2\pi}\right)^2 + \left(\frac{\sin {}^3/_2\pi}{{}^3/_2}\right)^2 + \cdots\right\} = 2\left\{\left(\frac{2}{\pi}\right)^2 + \left(\frac{2}{3\pi}\right)^2 + \cdots\right\}$$

$$= 8/\pi^2\left\{1 + \frac{1}{9} + \frac{1}{2\pi}\cdots\right\} = 1.$$

Bei einer großen Anzahl wird es in der Mitte des Bildes mit großer Annäherung auch so sein, nur an den Rändern wird man noch etwas von der Struktur wahrnehmen; denken wir

$$H'_P = \sum_{n=0}^{N} \left(\frac{\sin p_n}{p_n}\right)^2$$

und setzen wir $\alpha = {}^1/_2$ bzw. $1{}^1/_2$ usw., so folgt

$$H'_{1/2} = 0{,}906; \qquad H'_{1\,1/2} = 0{,}951; \qquad H'_{2\,1/2} = 0{,}967.$$

Man sieht also, daß nur sehr wenig Minima wahrzunehmen sind.

Von Bedeutung scheint hierbei noch folgendes. Während bei zwei Spalten das Bild bei $\sigma = {}^1/_2$ noch eine Struktur zeigt, ist das bei einem Gitter nicht mehr der Fall, wie auch experimentell bewiesen ist. Die Struktur bei 60 Spalten verschwand bei $\sigma = 0{,}496$, was also in Übereintimmung mit der Berechnung ist, während bei zwei, drei und vier Spalten die Struktur noch sehr deutlich sichtbar war.

§ 5. Wenn, wie experimentell gezeigt werden kann, auch bei ultramikroskopischen Gegenständen ($\sigma < {}^1/_2$) unter gewissen Umständen Strukturen wahrnehmbar sind, so kann das nur erklärt werden aus der zweiten Summe von (5').

Von den vielen merkwürdigen Erscheinungen, welche wir gefunden haben, werden wir nur eine einzige theoretisch zu erklären versuchen. Es stellt sich nämlich heraus, daß bei der Abbildung nicht das ganze Gitter in gleicher Weise erscheint, sondern eine gewisse Periodizität hervortritt.

Diese Erscheinung konnte nur mit verhältnismäßig kleinem Beleuchtungsaperturbereich beobachtet werden.

Wir schreiben, indem wir

$$2\pi\sigma A_b : A_0 = \beta, \qquad 2\pi\sigma s\left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\varrho_0}\right) : A_0 = \gamma, \qquad m - n = q$$

setzen

$$\overline{H}_P = \overline{H'_P} + \sum_q K_q \cos(\beta q + {}^1/_2 q^2 \gamma) \sum_n H_{n,\,q+n} \cos q n \gamma$$
$$- \sum_q K_q \sin(\beta q + {}^1/_2 q^2 \gamma) \sum_n H_{n,\,q+n} \sin q n \gamma. \qquad (5'')$$

Wenn wir eine große Anzahl Spalte haben und wir die Einflüsse der Ränder vernachlässigen, so ist $H_{n,\,q+n}$ gar keine Funktion von n, da bei einem bestimmten Werte von α nur die Funktionen $\sin p_n : p_n$ in Betracht zu ziehen sind, wobei α sich wenig von n unterscheidet.

Hieraus ist ersichtlich, daß das Bild einer bestimmten Stelle des Gitters nur von den Werten $\cos q n \gamma$ und $\sin q n \gamma$ abhängig ist; es bestehen also Periodizitäten:

$$q n \gamma = 2 \pi \qquad (q = 1, 2, 3 \text{ usw.}) \tag{6}$$

Es ist aber zu beweisen, daß nur der Fall $q = 1$ eine bedeutende Rolle spielt (bisweilen auch noch $q = 2$), da die Funktionen $H_{n, q+n}$ sich dem Werte Null um so mehr nähern, wenn q zunimmt.

Wir haben also eine Periodizität

$$n s^2 \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\varrho_0}\right) : \lambda = 1.$$

Wir haben dies in folgender Weise geprüft: Bei einem Gitter mit 60 Spalten konnten, bei Veränderung von r_0, bestimmte Anzahlen von Gruppen gefunden werden.

Wenn man $\lambda = 5{,}3 \cdot 10^{-4}$ mm, $s = 0{,}35$ mm, $\varrho_0 = 15\,000$ mm in (6') substituiert, findet man:

Anzahl Gruppen	Periodizität n	r_0 (berechnet) cm	r_0 (gemessen) cm
10	6	152	149
12	5	125	124
15	4	98	98
20	3	72	73

Man könnte hier meinen, daß es nur nötig wäre, die Periodizität $n = 1$ zu machen, um bei allen Werten von σ (die Periodizität ist von σ unabhängig!) eine richtige Abbildung des Gitters zu erlangen; dies ist aber nicht der Fall, weil hierbei die anderen Periodizitäten merkbar werden, wie auch aus den Formeln zu beweisen ist.

Noch eine andere Periodizität läßt sich aus (5'') ableiten, nämlich eine Periodizität bei der Beleuchtung.

Wie gesagt, kann man in erster Näherung in (5'') alle Terme mit $q \neq 1$ streichen, woraus eine Periode:

$$\beta = 2 \pi \tag{7}$$

folgt; wenn man also A_b verändert, marschieren die Gruppen durch das Gitterbild hindurch und man kann sagen, daß es möglich ist, obwohl nicht alles zu gleicher Zeit, das ganze Gitter unabhängig von σ aufzulösen.

§ 6. Aus dem oben Gesagten läßt sich noch ein Schluß über das Auflösungsvermögen im Hell- bzw. Dunkelfeld ziehen. Wir werden dies

näher für den Fall eines Doppelspalts betrachten. Die zu verwendende Formel, welche sich aus (5') ableiten läßt, lautet

$$H_P = \left(\frac{\sin p_1}{p_1}\right)^2 + \left(\frac{\sin p_2}{p_2}\right)^2 + 2\,\frac{\sin p_1 \sin p_2}{p_1 p_2} K_1 \cos 2\pi \frac{\sigma}{A_0} A_b, \quad (5''')$$

worin $n = {}^1/_2$, $m = -{}^1/_2$.

Nehmen wir Abbesche Beleuchtung an, also $K_1 = 1$, so findet man

$$H_P = \left(\frac{\sin p_1}{p_1}\right)^2 + \left(\frac{\sin p_2}{p_2}\right)^2 + 2\,\frac{\sin p_1 \sin p_2}{p_1 p_2} \cos 2\pi \frac{\sigma}{A_0} A_b.$$

Bei kleinen Werten von σ ($< {}^1/_2$) ist der Spalt nicht immer aufzulösen, ein Minimum in der Mitte tritt nur auf für

$$\cos 2\pi \frac{\sigma}{A_0} A_b = -1,$$

da in diesem Falle

$$H_P = \left(\frac{\sin p_1}{p_1} - \frac{\sin p_2}{p_2}\right)^2 = 0 \quad [+ p_1 = -p_2 = \pi\sigma, \text{ da } \alpha = 0].$$

Wir finden also

$$2\sigma A_b : A_0 = 2k + 1.$$

Ob wie diese Auflösung im Hell- oder Dunkelfeld haben, läßt sich für alle Werte von σ leicht angeben.

Wir nehmen $k = 0$, also $A_b : A_0 = 1 : 2\sigma$. Für $\sigma = {}^1/_2$ findet man $A_b = A_0$, also schiefe Beleuchtung (Grenze zwischen Hell- und Dunkelfeld), während für $\sigma < {}^1/_2$ $A_b > A_0$ ist und wir Dunkelfeld haben. Das Dunkelfeld gibt also für diese Gegenstände ein größeres Auflösungsvermögen; im Falle $\sigma > {}^1/_2$ hat man schon Auflösung für $A_b < A_0$; bei $\sigma \geqslant {}^1/_2$ ist das Objekt immer aufgelöst (z. B. $\sigma = 1$).

Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

Die Absorptionsspektren des Flußspats.

Von **Steph. van der Lingen** in Kapstadt.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1928.)

Da Flußspat immer seltener wird, schien es geraten, die Absorptionsspektren von Proben südafrikanischer Herkunft zu untersuchen und ihre Durchlässigkeitskurven mit denen von Proben ausländischer Herkunft zu vergleichen.

Für die aus England, Alston Moor, stammenden Proben bin ich Herrn Prof. E. Newbery zu Dank verpflichtet, während ich die südafrikanischen Proben dem Board of Trade and Industries und Herrn Prof. Andrew Young vom Department of Geology verdanke.

Für die vorliegende Untersuchung wurde ein Hilgersches Ultrarotspektrometer mit großem Öffnungsverhältnis, Typ D 42, benutzt. Das Instrument war in einem Kasten aufgestellt, um es noch besonders vor Luftzug zu schützen. Dieser Kasten hat ein Fenster, so daß die Stellung der Teiltrommel von außen abgelesen werden kann, und in der der Trommel nächstgelegenen Wand war ein „Handschuh“ in ein rundes Loch eingelassen, so daß man die Trommel, ohne den Kasten zu öffnen, fassen kann. Die Vorderwand des Kastens trägt einen Schlitten, so daß eine Reihe von Proben vor den Spalt gebracht werden kann, ohne die Justierung des optischen Weges der Strahlung von der Lichtquelle zu ändern. Das Bild der Quelle wurde auf die untersuchte Probe mittels eines nicht rostenden Stahlspiegels entworfen, der dasselbe Öffnungsverhältnis wie die Spiegel des Instruments, also F/4,5 hatte, und jedesmal wurde das Probestück so einjustiert, daß der als Kollimator dienende Spiegel vollständig und symmetrisch beleuchtet war. Dies ist bei doppelbrechenden Kristallen wichtig.

Die Lichtquelle, entweder eine Nitralampe mit Spiraldraht und dünner Glasbirne oder eine Nernstlampe, war in einem anderen Kasten vor dem Instrument untergebracht. Dieser Kasten umschloß sowohl die Lichtquelle als das optische System, das die Strahlung auf den Kristall entwarf.

Es wurden zwei Galvanometer benutzt, nämlich ein Zeisssches „Schleifengalvanometer“ und ein geringohmiges Drehspulgalvanometer von Leybolds Nachf. Diese Instrumente waren mittels eines Wechselschalters miteinander verglichen; daher konnte die „Luftdurchlässigkeit“ an dem einen und die Durchlässigkeit des Kristalls an dem anderen ab-

gelesen werden. Man vermeidet hierdurch, den Spalt bei geringer Durchlässigkeit des Kristalls verbreitern zu müssen, wobei die Luftdurchlässigkeit außerhalb der Skale liegt. Außerdem kann man an einem Galvanometer ablesen, während man die Nullpunktsverschiebung des zweiten beobachtet. Die mit dem Leyboldschen Instrument gelieferte gewöhn-

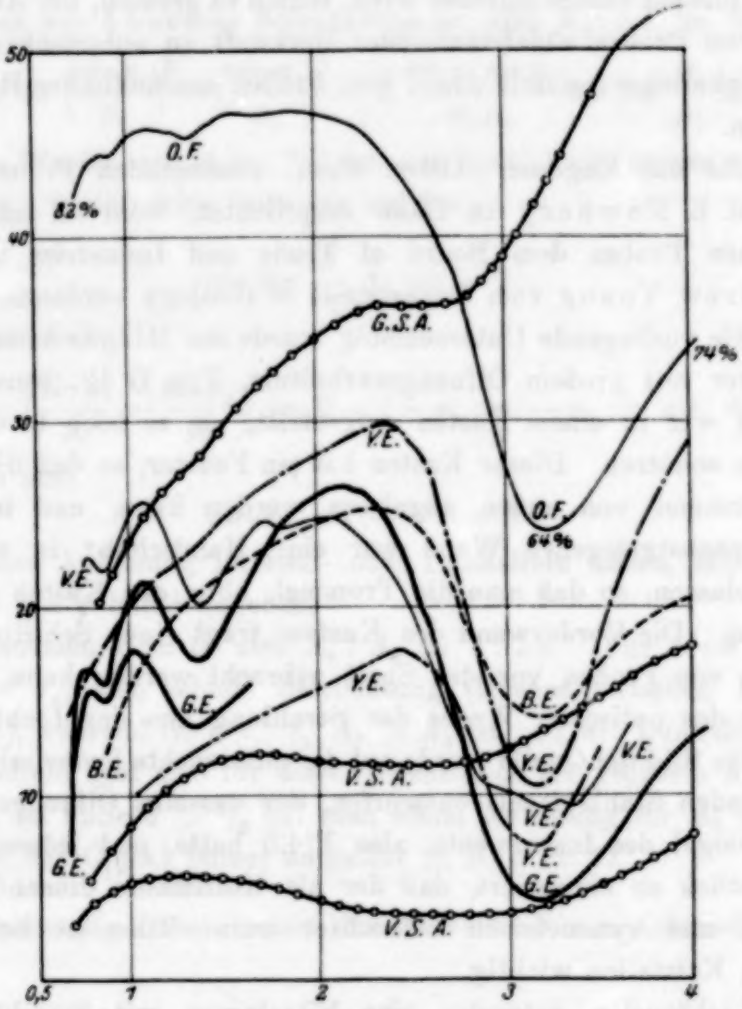


Fig. 1.

liche Linse wurde entfernt und in ihre Fassung eine andere mit großer Brennweite gesetzt. Diese entwarf ein scharfes Bild auf eine 210 cm entfernte Skale, wenn die als Lichtquelle dienende Nernstlampe dicht vor die Skale gesetzt wurde. Dies Instrument arbeitete sehr zufriedenstellend und zeigte große Stabilität des Nullpunktes selbst nach Ausschlägen von 980 mm.

Um die Arbeit auf ein Mindestmaß zu reduzieren, wurden mehrere Flußspatproben auf den Schlitten gesetzt, der sich horizontal vor dem

Spalt verschieben ließ. Die Lagen jeder Probe und der „Luftzwischenräume" waren durch senkrechte Striche am herausragenden Schlittenteil markiert.

Die in den Durchlässigkeitskurven benutzten Abkürzungen waren die folgenden:

Von Alston Moor, England:

V. E., ein violett gefärbter Kristall, etwa 15 mm dick, der im diffusen Tageslicht eine violette Fluoreszenz zeigte.

G. E., ein grünlicher Kristall, im offenen Tageslicht nicht stark fluoreszierend.

Y. E., ein gelblicher Kristall, 12 mm dick.

B. E., ein wunderschöner blauer Kristall, der Zonen zeigte, 25 mm dick, mit „Plymouth" bezeichnet.

O. F., eine „optische Flußspatplatte", als erstklassig gekauft, 1 mm dick, 25 mm im Quadrat. Diese Platte erscheint im durchfallenden Lichte farblos; wenn man sie aber längs einer Kante betrachtet, sieht man deutlich „violette" Fluoreszenz in der Platte. Optisch ist sie ähnlich V. E.

Hier erlangte Proben:

Weiße, wasserklare Kristalle ohne jede Absorption.

V. S. A., eine violettfarbene Varietät, die in Namaqualand gefunden ist; die Farbe ist manchmal ein Purpurblau. Es wurden etwa 2 mm dicke Spaltplatten benutzt.

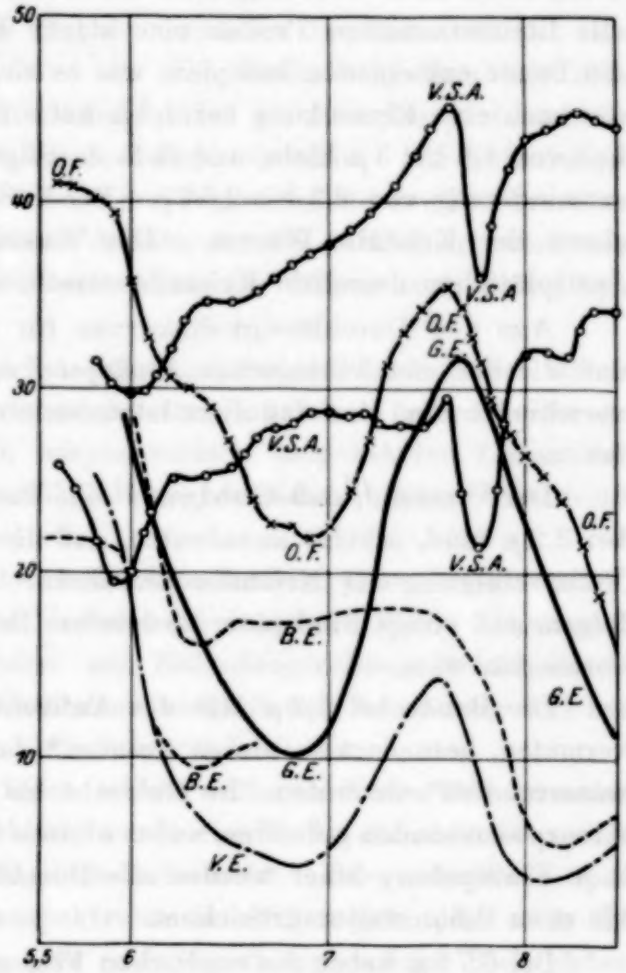


Fig. 2.

G. S. A., ein grüner Flußspat aus Südwestafrika. 3 mm dicke Spaltplatten wurden benutzt.

In der Carnegie Publication Nr. 65, S. 69, 1906 gibt Coblentz die Durchlässigkeitskurve für ein „grünlich gefärbtes Stück. Die Kurve zeigt

eine kleine Absorption bei 1,4 μ und Durchlässigkeit jenseits 2,5 bis 6 μ, wie Rubens und andere gefunden haben". Keine Probe der vorliegenden Reihe zeigt die gleiche Durchlässigkeitskurve, d. h. es wurde keine Probe gefunden, die nur die Bande bei 1,4 μ hat.

Die Proben E. V., G. E. und O. F. zeigen geringe Absorptionsbanden bei 0,85 μ und eine ausgesprochenere bei 1,35 μ, wogegen keine der anderen Proben Banden in diesem Gebiet haben. Diese Banden sind bei O. F., wenn auch schwach, so doch sicher vorhanden. Bei 3,2 μ zeigen alle fluoreszierenden Proben eine starke Bande. In einigen Fällen ist die Bande entschieden komplex, wie es sich bei einem Stück V. E. zeigt, das auch eine Einsenkung bei 1,8 μ hat. Bei V. S. A. ist die Durchlässigkeit von 1,5 bis 3 μ klein, und G. S. A. zeigt eine entschiedene Strahlungsverminderung von 2,3 bis 2,65 μ. Bei V. S. A. fand sich in kleinen Spaltrissen der Kristalle Wasser. Der Wassergehalt war für verschiedene Spaltplättchen desselben Kristalls verschieden.

Aus den Durchlässigkeitskurven für dies Gebiet sieht man sofort, daß die der südafrikanischen Flußspate von denen der englischen ganz verschieden sind und daß diese letzteren eine gemeinsame Bande bei 3,2 μ besitzen.

Der Umstand, daß Coblentz eine Bande bei 1,4 μ ohne eine weitere bei 3,2 μ fand, scheint anzudeuten, daß diese Banden nicht von derselben Verunreinigung der Kristalle herrühren. Dies scheint auch daraus zu folgen, daß einige Flußspate die letztere Bande zeigen, ohne daß die erste vorhanden wäre.

Die Bande bei 3,2 μ läßt das Auftreten des „Grundtones" bei 6,4 μ vermuten, besonders da einige Autoren* das Vorhandensein von „Kohlenwasserstoffen" vermuten. Im Gebiet 4 bis 5,5 μ wurden keine deutlichen Absorptionsbanden gefunden, außer kleinen Senkungen bei 4,7 μ bei einigen S. A.-Flußspaten; daher wurden alle Durchlässigkeitskurven von 5,5 μ an bis etwa 8,5 μ weiter gezeichnet.

Bei 6,75 μ haben die englischen Flußspate wieder eine Bande gemein, die wahrscheinlich komplex ist, wie die Kurve für O. F. und die starke Senkung der Kurve für B. E., die eine starke Bande bei 6,25 μ hat, andeuten. Bei 8,15 μ haben B. E. und Y. E. eine gemeinsame Bande, während O. F. nur eine schwache Senkung zeigt, ehe es der Kurve für G. E. folgt.

Die Bande bei 6,75 μ ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein eines Carbonats zurückzuführen und stammt möglicherweise von Kalkspat oder

* Henry A. Meiers, Mineralogy, S. 309.

Cerrusit, besonders da letzterer mit den englischen Flußspaten zusammen vorkommt.

Man nimmt jetzt allgemein an, daß die Farbe und das Verhalten des Flußspats bei Bestrahlung auf die Anwesenheit einer physikalisch aktiven chemischen Verunreinigung* zurückzuführen ist, und da man für gewöhnlich die Beobachtung macht, daß Flußspat beim Erhitzen an Gewicht verliert, schien es ratsam, direkt die Natur des abgegebenen Gases zu bestimmen, ebenso wie die vorhandenen Metalle.

Hierzu wurde ein kleiner Teil der wirklich benutzten Stücke zerstoßen, aber nicht gepulvert, und in eine Entladungsröhre vor dem Evakuieren gebracht. Die Röhre wurde durch ein Phosphorpentoxydrohr zur Entfernung der Spuren von Wasserdampf evakuiert. Die Entladungsröhre wurde während etwa 20 Stunden in Verbindung mit der Trockenröhre gelassen. Dann wurde der seitliche Ansatz, der die zerkleinerte Substanz enthielt, erhitzt und vor dem Abschmelzen der Röhre noch kurze Zeit evakuiert.

Bei der Untersuchung der Emissionsspektren der Gase in der Röhre zeigten sich nur eine Spur der starken ultravioletten Wasserdampfbande und die breiten, offensichtlich unsymmetrisch umgekehrten Linien des CO; aber bisher sind keine dem C — H zugeschriebenen Banden entdeckt worden.

Dieser Teil der Arbeit, das Aufsuchen fremder Gase in Mineralien, wird noch fortgeführt, und ich hoffe, auf einfachere Weise Ergebnisse durch eine kombinierte Kathoden- und Entladungsröhre mit Längsbeobachtung zu erhalten. — Der Kathodenröhrenteil der Anordnung soll zur Erhitzung des Minerals in der Entladungsröhre dienen.

Um zu entscheiden, ob irgendwelche seltenen Erden** vorhanden waren, d. h. Yttrium und Ytterbium, wurde eine Probe chemisch behandelt und der Niederschlag spektroskopisch untersucht. Es wurde keine Spur des sehr empfindlichen Bandenspektrums im Roten gefunden, noch die empfindliche Linie bei 4375 Å, aber es fand sich spurenweise Blei; daher ist es höchst wahrscheinlich, daß in einigen der Flußspate von Alston Moor Cerrusit vorkommt.

Für die Absorption im Sichtbaren und Ultravioletten einiger Proben fanden sich die folgenden Ergebnisse auf photographischem Wege: G. S. A. und V. S. A., besonders letzterer, zeigen eine sehr schwache Bande bei 2215 Å, G. S. A. zeigt praktisch keine Absorption bis zu 6000 Å, aber

* Vgl. C. Doelter, Wien. Ber. 1920, S. 129.

** Humpherys, zitiert von E. Engelhardt, Diss. Jena 1912.

V. S. A. absorbiert stark bei 580 mμ, wo eine breite Bande auftritt. B. E. hat eine scharfe schmale Bande bei 580 mμ, die sich bis 545 mμ ausdehnt, und von hier bis 424 mμ ist die Durchlässigkeit groß, wogegen jenseits dieses Punktes vollständige Absorption eintritt. (Der ganze Kristall wurde benutzt.) G. E. zeigt eine schwache Bande bei 310 mμ; im übrigen ist er von 230 bis 600 mμ klar.

Zum Schlusse möchte ich meinen Kollegen, den Herren Vogel und Southwood vom Dept. of Chemistry und auch den Herren Linton und Bateman, Mechanikern des Dept. of Physics, und schließlich dem Government Research Grant Board für ihre großzügige finanzielle Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Serien im Arsen-VI-Spektrum.

Von **P. Pattabhiramiah** und **A. S. Rao** in Vizianagum (Indien).

(Eingegangen am 17. Dezember 1928.)

Im Verfolg früherer Arbeiten aus unserem Laboratorium über den Aufbau der Spektren der Ni-ähnlichen Atome Ga IV und Ge V wird die Struktur des As VI-Spektrums untersucht. Diese Arbeit berichtet über die eingeordneten Linien. Es fand sich, daß nach der Hundschen Theorie die Singulett- und Triplett-P-, D- und F-Terme der d^9p-Anordnung stark mit $a\,^3D$ und $a\,^1D$ der d^9s-Anordnung kombinieren.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit* über das zweite Zink-Funkenspektrum haben Laporte und Lang gezeigt, daß die Gesetze der Relativitäts- und Abschirmungsdubletts des Röntgengebietes, die bisher bei der Untersuchung von „normalen" Spektren gleicher Elektronenanordnung (d. h. Spektren erster oder höherer Stufe mit kleinen Niveauaufspaltungen) benutzt worden sind, auch auf Spektren mit großer Elektronenzahl und mit großer Termaufspaltung, die den Abständen zwischen den einzelnen Termen vergleichbar ist, angewendet werden kann. Die vorliegende Arbeit, die die Struktur des Arsen VI beschreibt, ist ein weiterer Beweis für die Fruchtbarkeit dieser Methoden bei der Analyse homologer Spektren.

Die charakteristischen Terme, die in den Bogenspektren des Ni, Pd und Pt identifiziert worden sind, gehören entweder zu einem oder dem anderen von zwei verschiedenen Systemen. Eins von ihnen ist auf dem Grundterm ^2D des vorangehenden Ions aufgebaut, in dem alle neun äußeren Elektronen äquivalente n_3-Bahnen besitzen, deren Konfiguration mit d^9 bezeichnet wird; das andere auf dem d^8s-Zustand, in dem das eine Elektron in eine s-Bahn gehoben ist. Jedoch ist in den analogen Spektren des Cu II, Ag II, Zn III, Cd III usw. (die bisher untersucht worden sind), nur das erste dieser Systeme wichtig. Daher sind die hauptsächlichsten Terme des As VI-Spektrums, die erwartungsgemäß gleich dem Ni sein sollten, die folgenden:

Elektronenzustand	Termstruktur
d^{10}	$a\,^1S$
d^9s	$a\,^3D$, $a\,^1D$
d^9p	$a\,^3P$, $a\,^3\overline{D}$, $a\,^3F$, $a\,^1P$, $a\,^1\overline{D}$, $a\,^1F$
d^9s	$b\,^3D$, $b\,^1D$
d^9d	^3S, $^3\overline{P}$, ^3D, $^3\overline{F}$, ^3G, ^1S, $^1\overline{P}$, $^1\overline{F}$, ^1G

* O. Laporte und R. T. Lang, Phys. Rev. **30**, 378, 1927.

Diese Arbeit stellt die Fortsetzung nicht veröffentlichter Untersuchungen der Verfasser über den Aufbau der Ga IV- und Ge V-Spektren dar; als es bekannt wurde, daß eine Arbeit über denselben Gegenstand von Mack, Laporte und Lang im Erscheinen begriffen war, sahen sie von einer Veröffentlichung ihrer Ergebnisse ab.

Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, daß die dem Zustand $d^9\,p$ entsprechende Singulett- und Triplett-Termgruppe P, $\overline{D}$, F stark mit $a\,^3D$ und $a\,^1D$, die zur Anordnung $d^9 s$ gehören, kombiniert.

Das in dieser Arbeit benutzte Wellenlängenmaterial stammt aus einer unveröffentlichten Arbeit von R. A. Sawyer, von der Universität Michigan, dem die Verfasser für die großzügige Erlaubnis zur Benutzung seiner Daten besonderen Dank schulden.

Tabelle 1. As VI-Multipletts.

$3d^9\,4s$ / $3d^9\,4p$	$a\,^3D_3$ 0	Δ 1909	$a\,^3D_2$ 19.89	Δ 3697	$a\,^3D_1$ 5606	Δ 4095	$a\,^1D_2$ 9701
118 223 $a\,^3\overline{D}_3$	118 223		116 317				—
— 720	(2)	*1906*	(2)				
117 503 $a\,^3\overline{D}_2$	—		115 594		111 901		107 806
5084			(5)	*3693*	(1)	*4095*	(8)
122 587 $a\,^3\overline{D}_1$			120 678		116 991		—
549			(2)	*3687*	(4)		
123 136 $a\,^1\overline{D}_2$	123 136		121 236		—		113 429
	(3)	*1900*	(1)				(2)
103 985 $a\,^3P_2$	103 985		102 086		98 387		—
5569	(4)	*1905*	(1)	*3693*	(1)		
109 554 $a\,^3P_1$			107 645		103 947		99 851
2988			(1)	*3698*	(1)	*4096*	(1)
112 542 $a\,^3P_0$					106 936		
8741					(2)		
121 283 $a\,^1P_1$			—		115 677		111 580
					(0)	*4097*	(1)
111 258 $a\,^3F_4$	111 258						
— 2263	(2)						
108 995 $a\,^3F_3$	108 995		107 076				99 290
3327	(1)	*1919*	(2)				(0)
112 322 $a\,^3F_2$	112 322		110 407	*3708*	106 699		102 604
8159	(0)	*1915*	(1)		(9)	*4095*	(8)
120 481 $a\,^1F_3$	—		118 572				110 781
			(4)				(2)

Tabelle 1 bringt das Schema der eingeordneten Linien des As VI. Der Einfachheit halber sind die Wellenlängen der Linien fortgelassen. Die Zahlen in Klammern bedeuten Linienintensitäten. Die Termwerte

sind nur relativ und, wie es oft geschieht, auf einen unter ihnen bezogen. Hier ist $^3D_3$ Null gesetzt.

Die Gruppe $^3D\,^3\overline{D}$ ist nur teilweise gefunden, und die Beobachtung ist wichtig, daß die Kombination $^3D_2 - {}^3\overline{D}_2$ dieses Multipletts, die bei Cu II und Zn III relativ am schwächsten ist, auch bei Ga IV und Ge V vollständig fehlt. Von den übrigen möglichen Kombinationen, für die keine Linien beobachtet wurden, wird angenommen, daß sie sehr schwach sind.

Der größte Term $a\,^1S$, der dem Grundzustand d^{10} des Atoms entspricht, ist bisher unbekannt. Die möglichen Kombinationen dieses Terms mit der Triade aus Singuletts und Tripletts P, $\overline{D}$, F reduzieren sich wegen des Auswahlprinzips für j auf nur 3 Linien. Diese Linien sind relativ sehr schwach. Außerdem liegen sie im extremen Vakuumgitter-

Tabelle 2.

Element	$^3D_1 - {}^3D_3$	$\sqrt[4]{\frac{\Delta\nu}{k}}$	s	Δs	$^3D_2 - {}^3D_3$	Abstandsverhältnis	Differenz
28 Ni I	1508	14,31	13,69		675	0,448	
				0,17			0,004
29 Cu II	2070	15,48	13,52		918	0,444	
				0,15			0,016
30 Zn III	2754	16,63	13,37		1178	0,428	
				0,12			0,021
31 Ga IV	3574	17,75	13,25		1455	0,407	
				0,09			0,023
32 Ge V	4534	18,85	13,16		1739	0,384	
				0,03			0,044
33 As VI	5606	19,87	13,13		1909	0,340	

Tabelle 3. Termaufspaltung.

Term	Ni I	Cu II	Zn III	Ga IV	Ge V	As VI
$^3D_3$						
$^3D_2$	675	918	1178	1455	1739	1909
$^3D_1$	833	1151	1576	2119	2797	3697
$^1D_2$	1697	2266	2650	2943	3180	4095
$^3P_2$	931	1498	2204	3077	4083	5569
$^3P_1$	691	933	1321	1820	2487	2988
$^3P_0$	2790	4746	6176	5053	7913	8741
$^1P_1$						
$^3F_4$	— 160	— 283	— 672	— 1272	— 2113	— 2263
$^3F_3$	1298	1420	1827	2361	3039	3327
$^3F_2$	411	2052	3483	4902	6387	8159
$^1F_3$						
$^3\overline{D}_3$	220	652	741	631	362	— 720
$^3\overline{D}_2$	1024	1608	2254	3083	4005	5084
$^3\overline{D}_1$	529	251	423	541	757	549
$^1\overline{D}_2$						

Tabelle 4.

$3d^9\,4p$ \ $3d^9\,4s$		$a\,^3D_3$	Δ	$a\,^3D_2$	Δ	$a\,^3D_1$	Δ	$a\,^1D_2$	Δ
$a\,^3F_4$	Ni I	29 276							
	Cu II	46 804	*16 528*						
	Zn III	63 230	*16 426*						
	Ga IV	79 444	*16 214*						
	Ge V	95 648	*16 204*						
	As VI	111 258	*15 610*						
$a\,^3F_3$	Ni I	29 116		28 441				25 911	
	Cu II	46 520	*17 404*	45 601	*17 160*			42 183	*16 272*
	Zn III	62 558	*16 038*	61 381	*15 780*			57 154	*14 971*
	Ga IV	78 172	*15 614*	76 718	*15 337*			71 658	*14 504*
	Ge V	93 537	*15 365*	91 794	*15 076*			85 815	*14 157*
	As VI	108 995	*15 438*	107 076	*15 282*			99 290	*13 475*
$a\,^3F_2$	Ni I	30 415		29 740		28 906		27 210	
	Cu II	47 941	*17 526*	47 021	*17 281*	45 870	*16 964*	43 603	*16 393*
	Zn III	64 391	*16 450*	63 208	*16 187*	61 633	*15 763*	58 981	*15 378*
	Ga IV	80 533	*16 142*	79 076	*15 868*	76 953	*15 320*	74 008	*15 027*
	Ge V	[96 572]	*16 039*	94 832	*15 756*	92 039	*15 085*	88 865	*14 847*
	As VI	112 322	*15 750*	110 407	*15 675*	106 699	*14 664*	102 604	*13 739*
$a\,^1F_3$	Ni I	30 826		30 151				27 261	
	Cu II	49 995	*19 169*	49 075	*18 9?4*			45 656	*18 035*
	Zn III	67 869	*17 874*	66 689	*17 614*			62 468	*16 812*
	Ga IV	85 428	*17 559*	83 970	*17 281*			78 920	*16 452*
	Ge V	102 955	*17 528*	101 225	*17 255*			95 247	*16 327*
	As VI	—		118 572	*17 247*			110 781	*15 534*

gebiet, so daß mit den zur Verfügung stehenden Daten ein Versuch, sie festzulegen, kaum berechtigt erscheint.

Die Richtigkeit des obigen Schemas hängt weitgehend von der Ähnlichkeit der Term- und Multiplettverteilung bei As VI einerseits und den ihm analogen Ni I, Cu II usw. andererseits ab.

Wie gut diese Spektren den Relativitätsgesetzen gehorchen, zeigen die folgenden Vergleiche. Tabelle 2 gibt die Werte der Abschirmungskonstanten für die Termdifferenz $^3D_3 - {}^3D_1$, nach der Sommerfeldschen Relativitätsformel berechnet, sowie die Abstandsverhältnisse. Sie nehmen mit zunehmender Atomnummer ab, nach Röntgenstrahldaten beträgt der Grenzwert $s = 13{,}00$.

Aus Tabelle 3 ergibt sich, daß die Differenz $^3\overline{D}_2 - {}^3\overline{D}_3$ möglicherweise eine kleine Unregelmäßigkeit aufweist; es läßt sich aber keine andere Anordnung, die befriedigender gewesen wäre, angeben.

Als ein Beispiel für das Gesetz der irregulären Dubletts zeigt Tabelle 4 den Frequenzanstieg der Linien in zwei der korrespondierenden Multipletts.

Schließlich bringt Tabelle 5 eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit eingeordneten Linien.

Tabelle 5.

λ Å. (Vak.)	I	ν (Vak.)	Zuordnung
1016,39	1	98 387	$a^3D_1 - a^3P_2$
1007,15	0	99 290	$a^1D_2 - a^3F_3$
1001,49	1	99 851	$a^1D_2 - a^3P_1$
979,54	1	102 080	$a^3D_2 - a^3P_2$
974,62	8	102 604	$a^1D_2 - a^3F_2$
962,03	1	103 947	$a^3D_3 - a^3P_1$
961,68	4	103 985	$a^3D_3 - a^3P_2$
937,22	9	106 699	$a^3D_1 - a^3F_2$
935,14	2	106 936	$a^3D_1 - a^3P_0$
933,92	2	107 076	$a^3D_2 - a^3F_3$
928,98	1	107 645	$a^3D_2 - a^3P_1$
927,59	8	107 806	$a^1D_2 - a^3\overline{D}_2$
917,47	1	108 995	$a^3D_3 - a^3F_3$
905,74	1	110 407	$a^3D_2 - a^3F_2$
902,68	2	110 781	$a^1D_2 - a^1F_3$
898,81	2	111 258	$a^3D_3 - a^3F_3$
896,22	1	111 580	$a^1D_2 - a^1P_1$
893,65	1	111 901	$a^3D_1 - a^3\overline{D}_2$
890,30	0	112 322	$a^3D_3 - a^3F_2$
881,61	2	113 429	$a^1D_2 - a^1\overline{D}_2$
865,10	5	115 594	$a^3D_2 - a^3\overline{D}_2$
864,48	0	115 677	$a^3D_1 - a^3P_1$
859,72	2	116 317	$a^3D_2 - a^3\overline{D}_3$
854,77	4	116 991	$a^3D_1 - a^3\overline{D}_1$
845,86	2	118 223	$a^3D_3 - a^3\overline{D}_3$
843,37	0	118 572	$a^3D_2 - a^1F_3$
828,65	2	120 678	$a^3D_2 - a^3\overline{D}_1$
824,84	1	121 236	$a^3D_2 - a^1\overline{D}_2$
812,11	3	123 136	$a^3D_3 - a^1\overline{D}_3$

Es ist den Verfassern ein Bedürfnis, Herrn Prof. A. L. Narayan für sein fortgesetztes Interesse und seinen Rat bei dieser Arbeit ihren tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Eine Bemerkung zu Einsteins neuer Formulierung des allgemeinen Relativitätsprinzips.

Von **E. Wigner** in Berlin.

(Eingegangen am 29. Dezember 1928.)

Es wird gezeigt, daß die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus eine allgemein relativistische invariante Formulierung der Diracschen Theorie des Elektrons gestattet.

§ 1. In einer vor kurzem erschienenen Note* gibt A. Einstein eine Methode zur gleichzeitigen Beschreibung des elektromagnetischen Feldes und des Gravitationsfeldes an. Zur Charakterisierung der Metrik benutzt er dabei nicht den metrischen Fundamentaltensor $g_{\mu\nu}$, sondern führt in jedem Punkte der vierdimensionalen Welt ein infinitesimales Lorentzsches** Koordinatensystem ein. Die kovarianten Komponenten der vier Achsen ($a = 0, 1, 2, 3$) dieses Koordinatensystems im zugrunde gelegten Gaußschen System bezeichnet er mit $h_{\mu a}$, die kontravarianten mit h^{μ}_{a}***. Die kontravarianten Gaußschen Komponenten v^{μ} eines Vektors mit den Komponenten v_a im Lorentzsystem sind dann

$$v^{\mu} = h^{\mu}_{a} v_a, \tag{1}$$

die Länge des Vektors v ist

$$g_{\mu\nu} v^{\mu} v^{\nu} = g_{\mu\nu} h^{\mu}_{a} h^{\nu}_{b} v_a v_b = L_{ab} v_a v_b. \tag{2}$$

Dabei ist definitionsgemäß:

$$L_{ab} = \begin{cases} 0 \text{ für } a \neq b, \\ 1 \quad , \quad a = b = 0, \\ -1 \quad , \quad a = b \neq 0. \end{cases}$$

Es gilt also für die Matrizen $\underline{\underline{g}} = (g_{\mu\nu})$, $\bar{h} = (h^{\mu}_{a})$, $L = (L_{ab})$

$$\bar{h}' \underline{\underline{g}} \bar{h} = L. \tag{3}$$

---

* A. Einstein, Berl. Ber. 1928.

** Einstein verwendet zunächst ein infinitesimales euklidisches Koordinatensystem. Es ist aber — um vom relativistischen i frei zu kommen — für uns zweckmäßiger, sofort ein Lorentzsches System zu benutzen. Die Entfernung zweier Weltpunkte können wir dann $ds^2 = dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2 = dx_0^2 - dx_1^2 - dx_2^2 - dx_3^2$ setzen, indem wir die Lichtgeschwindigkeit $c = 1$ annehmen. Die nichtquantenmechanischen Gleichungen sind dann alle rein reell. Auch die quantenmechanischen Gleichungen können — soweit keine elektromagnetischen Potentiale da sind — reell geschrieben werden.

*** Die Indizes a, b, beziehen sich dann — wie bei A. Einstein — auf die Achsen des Lorentzschen, alle anderen auf die Achsen des Gaußschen Koordinatensystems.

Die kovarianten Komponenten von v_a sind

$$v_\mu = h_{\mu a} v_a = g_{\mu\nu} v^\nu = g_{\mu\nu} h^\nu_a v_a, \tag{4}$$

und es ist weiter $\underline{h} = (h_{\mu a})$,

$$\underline{h} = g \bar{h}; \quad \bar{h}' \underline{h} = L; \quad \bar{h}' = L \underline{h}^{-1}. \tag{5}$$

Die transponierte der letzten Gleichungen ist

$$\underline{h}' = \bar{h}' g; \quad \bar{h}' \bar{h} = L; \quad \bar{h} = \underline{h}'^{-1} L. \tag{6}$$

Damit erhalten wir, da $L = L^{-1}$ ist,

$$\bar{h}' g \bar{h} = L \underline{h}^{-1} g \underline{h}'^{-1} L = L; \quad g = \underline{h} L \underline{h}'. \tag{7}$$

Ebenso ist $\bar{g} = (g^{\mu\nu})$,

$$g = g^{-1} = \bar{h} L \bar{h}'. \tag{8}$$

Es ist klar, daß die metrische Form $g_{\mu\nu}$ die Komponenten $h_{\mu a}$ des infinitesimalen Lorentzschen Koordinatensystems nicht vollkommen bestimmt, es bleibt in jedem Punkte der Welt noch eine beliebige Lorentztransformation frei. Dies äußert sich darin, daß man in allen bisherigen Gleichungen auch $\underline{h} T$ für $\underline{h}$ schreiben kann (wenn $T L T' = L$, d. h. T eine zwar von Weltpunkt zu Weltpunkt verschiedene, aber überall Lorentzsche Transformation ist; es ist dann auch $T' L T = L$), g bleibt dadurch ungeändert. Trotzdem nimmt A. Einstein weiter an, daß die $h_{\mu a}$ bis auf eine einzige raumunabhängige Lorentztransformation sinnvoll sind, indem sie nicht nur die metrische Form, sondern auch die elektromagnetischen Potentiale Φ_μ:

$$\left.\begin{aligned} \Phi_\mu = C \Delta^a_{\mu a}; \qquad \Delta^\beta_{\mu a} = \tfrac{1}{2} (\Delta^\beta_{\mu a} - \Delta^\beta_{a\mu}); \\ \Delta^\beta_{\mu a} = h^\beta_a \frac{\partial h_{\mu b}}{\partial x^a} L_{ab} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

bestimmen*. Weiter konnte Einstein aus einigen Wirkungsprinzipien in erster Näherung (d. h. wenn $\underline{h}$ nahezu die Einheitsmatrix ist) einerseits die Gleichungen der älteren Gravitationstheorie, andererseits die Maxwellschen Gleichungen für das Vakuum ableiten.

§ 2. Vorliegende Bemerkung hat die Absicht, die soeben dargestellte Theorie auf die Diracschen Gleichungen** des Drehelektrons anzu-

---

* $\Delta^\beta_{\mu a}$ ist kein Tensor. Die Größe C ist eine (sehr große) Konstante, im wesentlichen die reziproke Gravitationskonstante.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A), **117**, 610, 1928 und (A), **118**, 351, 1928. Siehe auch J. v. Neumann, ZS. f. Phys. **48**, 868, 1928. Die Bezeichnungen sind dieser Arbeit entnommen, sowie auch die mathematische Methode.

wenden. Bisher standen der allgemein relativistischen Verallgemeinerung der Diracschen Theorie ernste Schwierigkeiten im Wege*.

Vom physikalischen Standpunkt ist die Einführung eines lokalen Lorentzschen Koordinatensystems in der Diracschen Theorie durchaus vernünftig. Die Wahrscheinlichkeiten etwa für die Einstellung des Elektrons in die X- oder $-X$-Richtung sind nur dann unabhängig von den Wahrscheinlichkeiten für die Einstellung in die Y- oder $-Y$-Richtung, wenn diese Richtungen aufeinander senkrecht stehen. Durch diese und ähnliche Betrachtungen wird man bald auf die Zweckmäßigkeit der Einführung eines lokalen Koordinatensystems geführt. Unsere Vorstellung ist nun die, daß die relative Orientierung dieser lokalen Koordinatensysteme zueinander durch das elektromagnetische Feld mitbestimmt ist.

Die Bewegungsgleichung des Elektrons ist dann

$$\sum_{k,a,b} \frac{1}{2}\left[\gamma_a h_b^k L_{ab}\left(p_k + e\,\Phi_k\right) + \left(p_k + e\,\Phi_k\right)\gamma_a h_b^k L_{ab}\right]\psi = m\psi, \quad (10)$$

wo links an Stelle des einfachen Ausdrucks bei Dirac der symmetrisierte treten mußte, weil p_k und h_b^k nicht vertauschbar sind. Führen wir an Stelle von p_k die kovariante Differentiation $\frac{\mathrm{h}}{2\pi i}\nabla_k$ ein, so erhalten wir, wenn wir für die Determinante $|h_{ka}| = H = \sqrt{-|g_{\mu\nu}|}$ setzen und alle Differentiationen ausführen,

$$\sum_{k,a,b}\left[\gamma_a h_b^k L_{ab}\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x^k} + e\,\Phi_k\right) + \frac{\mathrm{h}}{2\pi i}\frac{1}{2H}\gamma_a \frac{\partial H h_b^k}{\partial x^k} L_{ab}\right]\psi = m\psi, \quad (11)$$

wo, wie in (10), für die γ die Gleichungen

$$\tfrac{1}{2}(\gamma_a\gamma_{a'} + \gamma_{a'}\gamma_a) = L_{aa'} \quad (12)$$

gelten. Die Matrizen γ_1, γ_2, γ_3 sind also hermiteisch schief, die Matrix γ_0 symmetrisch. Man überzeugt sich leicht, daß (10) oder (11) „drehungsinvariant" ist, indem man $\sum_c h_c^k T_{cb}$ für h_b^k einführt und $TLT' = L = T'LT$ beachtet. Dabei transformieren sich die vier Komponenten von ψ untereinander genau so, wie die vier Komponenten des gewöhnlichen Diracschen ψ bei Drehungen des Raumes sich transformieren. Die In-

* Die Schwierigkeit beruht mathematisch darauf, daß die zweidimensionale Darstellung der Lorentzgruppe sich zu keiner Darstellung des affinen Raumes erweitern läßt. Diese Schwierigkeit kommt in der Arbeit von H. Tetrode, ZS. f. Phys. **50**, 336, 1928, darin zum Vorschein, daß eine eindeutige Festlegung der Koeffizienten in seiner Gleichung nicht möglich erscheint, daß man hierzu vielmehr die neue Einsteinsche Theorie heranziehen müßte. Daß diese Schwierigkeit besteht, hat schon H. Tetrode klar erkannt.

varianz gegenüber allgemeinen Transformationen des Gaußschen Koordinatensystems folgt, wenn man annimmt, daß ψ eine Invariante ist. Dann ist $\frac{\partial \psi}{\partial x^k}$ ein Vektor, $h_b^k \frac{\partial \psi}{\partial x^k}$ wieder ein Skalar. Ebenfalls ein Skalar ist $\frac{1}{H} \frac{\partial H h_b^k}{\partial x^k}$, die Divergenz von h_b.

Aus diesen Eigenschaften des ψ, sowie aus den Ausführungen am Ende des § 1 folgt schon, daß $(\psi(x_0, x_1, x_2, x_3), \psi(x_0, x_1, x_2, x_3))$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß das Elektron zur Zeit x_0 im Volumen 1 um den Punkt x_1, x_2, x_3 sei. Konstruieren wir eine Fläche von der Größe $\frac{1}{\Delta x_0}$ senkrecht zur x_a-Achse im Punkte x_1, x_2, x_3, so ist

$$(\psi(x_0 x_1 x_2 x_3),\ \gamma_0 \gamma_a \psi(x_0 x_1 x_2 x_3))$$

die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron diese Fläche in der Zeit zwischen x_0 und $x_0 + \Delta x_0$ von großen x_a kommend trifft, minus die Wahrscheinlichkeit, daß es sie von kleinen x_a kommend trifft. Da zum doppelten Eigenwert $+1$ der Matrix $\gamma_0 \gamma_a$ der Einzeloperator $\frac{1 + \gamma_0 \gamma_a}{2}$ gehört, ist $\left(\psi, \frac{1 + \gamma_0 \gamma_a}{2} \psi\right)$ die Wahrscheinlichkeit, daß diese Fläche vom Elektron von der Seite der großen x_a getroffen wird und $\left(\psi, \frac{1 - \gamma_0 \gamma_a}{2} \psi\right)$ die Wahrscheinlichkeit, daß sie von kleinen x_a kommend getroffen wird. Alle Aussagen der gewöhnlichen Diracschen Theorie gelten im lokalen Koordinatensystem.

Nunmehr sind die Komponenten des Viererstromes im Gaußschen Koordinatensystem

$$J^k = (\psi,\ h_b^k \gamma_0 \gamma_a L_{ab} \psi). \tag{13}$$

Die Divergenz des Stromes berechnet sich

$$\begin{aligned}\text{Div } J^k &= \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x^k} (\psi,\ H h_b^k L_{ab} \gamma_0 \gamma_a \psi) = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x^k},\ \gamma_0 \gamma_a h_b^k L_{ab} \psi\right) \\ &+ \left(\psi,\ \gamma_0 \gamma_a \frac{1}{H} \frac{\partial H h_b^k}{\partial x^k} L_{ab} \psi\right) + \left(\psi,\ \gamma_0 \gamma_a h_b^k L_{ab} \frac{\partial \psi}{\partial x^k}\right) \\ &= 2 \text{ Realteil} \left[\left(\psi,\ \gamma_0 \gamma_a h_b^k L_{ab} \frac{\partial \psi}{\partial x^k} + \frac{1}{2} \gamma_0 \gamma_a \frac{1}{H} \frac{\partial H h_b^k}{\partial x^k} L_{ab} \psi\right)\right], \end{aligned} \tag{14}$$

da $\gamma_0 \gamma_a$ für alle a hermiteisch sind und alle h_b^k rein reell. Multiplizieren wir (11) mit $\gamma_0 \frac{2\pi i}{\mathfrak{h}}$ und setzen in (14) ein, so erhalten wir

$$\text{Div } J^k = 2 \text{ Realteil} \left[\left(\psi,\ \gamma_0 \frac{2\pi i}{\mathfrak{h}} m \psi - \gamma_0 \gamma_a \frac{2\pi i e}{\mathfrak{h}} h_b^k L_{ab} \Phi_k \psi\right)\right]. \tag{15}$$

Der Ausdruck rechts in (15) verschwindet aber, weil sowohl $\gamma_0 \frac{2\pi i}{h} m$, als auch alle $\gamma_0 \gamma_a \frac{2\pi i e}{h}$ schiefsymmetrisch, ihre Bilinearform in (15) also rein imaginär ist. Es ist also

$$\text{Div } J^k = 0. \tag{16}$$

Hätten wir (10) nicht entsprechend der Unvertauschbarkeit von p und der h_a^k symmetrisiert, so wäre es nicht möglich, einen divergenzfreien Strom zu definieren.

Auf physikalische Folgerungen aus (11) möchte ich hier nicht eingehen. Es sollte nur gezeigt werden, daß die Diracsche Theorie des Drehelektrons mit Hilfe der neuen Einsteinschen Theorie in einfacher und natürlicher Weise verallgemeinert werden kann.

Berlin, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Zur Theorie von G. I. Pokrowski über die obere Grenze für die Masse eines Sternes.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 31. Dezember 1928.)

Vor kurzem hat Pokrowski eine Theorie aufgestellt, wonach die Masse eines Sternes eine obere Grenze haben muß. Pokrowskis Theorie (die mit der bekannten Eddingtonschen Theorie nichts zu tun hat) führt zur Formel

$$M = \frac{c^3}{2}\left(\frac{3}{\pi \varrho K^3}\right)^{1/2},$$

wo M die obere Grenze der Masse eines Sternes bedeutet, ϱ die maximale mögliche Dichte, K die Gravitationskonstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Ich weise nun darauf hin, daß ich vor etwa sechs Jahren eine ähnliche (wenn auch durchaus nicht identische) Theorie aufgestellt habe, die zur Formel

$$M = \left(\frac{5}{6}\right)^{3/2} \cdot \frac{c^3}{2}\left(\frac{3}{\pi \varrho K^3}\right)^{1/2}$$

führt. Diese Formel unterscheidet sich von Pokrowskis Formel nur durch den Zahlenfaktor $\left(\frac{5}{6}\right)^{3/2}$.

Nach der bekannten Theorie von A. S. Eddington muß das Gleichgewicht eines Sternes desto weniger stabil sein, je größer seine Masse ist, weil der Strahlungsdruck gegenüber der Gravitation bei größeren Massen eine größere Rolle spielt. Die Existenz von Sternen mit außergewöhnlich großer Masse ist daher sehr unwahrscheinlich.

Neuerdings untersuchte G. I. Pokrowski die Frage über die obere Grenze für die Masse eines Sternes von einem ganz anderen Standpunkt*. Er findet, daß $\log M = 34{,}8$ sein muß, wenn man durch M die obere Grenze für die Masse eines Sternes bezeichnet. Wenn ein Stern von solcher Masse seine maximale Dichte (die Pokrowski gleich $\varrho = 4 \cdot 10^{13}$ annimmt) erreicht, so wird das Gravitationspotential an seiner Oberfläche gleich dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit sein. In einem solchen Falle kann aber keine Energie die Oberfläche des Sternes verlassen, denn die Masse jedes Energiequantums $\frac{h\nu}{c^2}$ ergibt, mit diesem Potential multipliziert, die Energie $h\nu$ des Quantums. Da die Beobachtungen zeigen, daß keine kompakte Masse die genannte Grenze übersteigt, so folgert Pokrowski, daß die Entstehung des kritischen Potentials unmöglich sei**.

---

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **49**, 587—589, 1928.

** Pokrowski erwähnt, daß 27 Canis Majoris eine Ausnahme bilde, aber dieser Fall sei ganz vereinzelt und die Masse dieses Sternes sei nicht weit von

Wenn V_{max} den „kritischen" Wert des Gravitationspotentials bedeutet, ϱ die maximale Dichte, K die Gravitationskonstante, M die obere Grenze für die Masse eines Sternes und c die Lichtgeschwindigkeit, so ist nach Pokrowski

$$V_{max} = -K\left(\frac{4}{3}\pi\varrho\right)^{1/3} M^{2/3}$$

und

$$V_{max} = -c^2.$$

Wenn wir aus diesen beiden Gleichungen V_{max} eliminieren, so erhalten wir

$$-K\left(\frac{4}{3}\pi\varrho\right)^{1/3} M^{2/3} = -c^2$$

oder

$$M = \frac{c^3}{2}\left(\frac{3}{\pi\varrho K^3}\right)^{1/2}. \tag{1}$$

Ich will nun darauf hinweisen, daß ich vor etwa sechs Jahren zu ähnlichen (wenn auch nicht ganz identischen) Resultaten gekommen bin*. Freilich war dabei mein Gedankengang ein ganz anderer als derjenige Pokrowskis. Meinen Ausgangspunkt bildete die bekannte Formel

$$E = \frac{3KM^2}{5r}, \tag{2}$$

wo E die Energiemenge bedeutet, welche sich entwickelt, wenn unendlich zerstreute Materie von der Masse M sich zu einer homogenen Kugel vom Radius r zusammenballt. Natürlich war die Energie E in potentieller Form auch vor dem Zusammenballen unserer „kosmischen Staubwolke" vorhanden. Aber wo befand sich diese potentielle Energie? — Ich ging nun von der für weitere Berechnungen sehr bequemen Annahme aus, daß die potentielle Energie E in der ursprünglichen „kosmischen Staubwolke" gleichmäßig verteilt war. Bezeichnen wir die „materielle" Masse der kosmischen Staubwolke durch M_1', die Masse der potentiellen Energie E durch M_2, die Masse der übrigen Energie durch M_1'' und die Summe $M_1' + M_1''$ durch M_1, so ist die gesamte Masse der ursprünglichen kosmischen Staubwolke gleich

$$M = M_1' + M_1'' + M_2 = M_1 + M_2.$$

---

der Grenze entfernt. Ich füge hinzu, daß auch für die gewöhnliche Eddingtonsche Theorie die große Masse von 27 Canis Majoris große Schwierigkeiten bietet (wenn diese Masse reell sein sollte). In einem neuen Artikel sagt darüber Otto Struve: „If we adopt the theoretical point of view, the large mass leads to almost unsurmountable difficulties" (Astrophys. Journ. **68**, 114, 1928).

* W. Anderson, Astronom. Nachr. **218**, 205—208, 1923.

Da natürlich $M_2 = \frac{E}{c^2}$ ist, so ergibt sich

$$M = M_1 + \frac{E}{c^2}. \tag{3}$$

Wenn wir diesen Wert für M in (2) einführen, so erhalten wir

$$E = \frac{3K}{5r}\left(M_1 + \frac{E}{c^2}\right)^2$$

oder

$$E^2 - \left(\frac{5rc^4}{3K} - 2M_1c^2\right)E + M_1^2c^4 = 0. \tag{4}$$

Die Auflösung dieser quadratischen Gleichung ergibt

$$E = \frac{5rc^4}{6K} - M_1c^2 + \left[\left(\frac{5rc^4}{6K} - M_1c^2\right)^2 - M_1^2c^4\right]^{1/2}$$

oder

$$E = \frac{5rc^4}{6K} - M_1c^4 + \left[\frac{25r^2c^8}{36K^2} - \frac{5rc^6M_1}{3K}\right]^{1/2}. \tag{5}$$

Bei sehr großen Werten von M_1 wird E imaginär. E ist nur dann reell, wenn

$$\frac{5rc^6M_1}{3K} \leqq \frac{25r^2c^8}{36K^2}$$

ist, oder

$$M_1 \leqq \frac{5rc^2}{12K}. \tag{6}$$

Damals, als ich diese Formel aufstellte, glaubte ich die Folgerung ziehen zu müssen, daß im ganzen Universum nur eine begrenzte Menge von Materie existieren könne. Es mag aber Pokrowskis Ansicht wohl richtiger sein, daß nicht die Masse des ganzen Universums, sondern die Masse des einzelnen Sternes eine obere Grenze haben muß.

Jetzt will ich zeigen, daß sich aus meiner Theorie eine Formel ableiten läßt, die sich nur durch einen Zahlenfaktor von Pokrowskis Formel (1) unterscheidet.

Wenn wir den maximalen Wert von M_1 aus (6) in (5) einführen, so erhalten wir als maximalen Wert der potentiellen Energie

$$E = \frac{5rc^4}{12K}.$$

Die Masse dieser maximalen potentiellen Energie ist gleich

$$M_2 = \frac{E}{c^2} = \frac{5rc^2}{12K},$$

also nach (6) gleich der maximalen Masse von M_1. Die maximale Gesamtmasse der Staubwolke ist gleich

$$M = M_1 + M_2 = \frac{2.5\,rc^2}{12\,K} = \frac{5\,rc^2}{6\,K}. \tag{7}$$

Die kosmische Staubwolke kann sich höchstens bis zur Dichte ϱ zusammenballen, wobei eine Kugel vom Radius r entstehen mag. Wir nehmen ferner an, daß bei der Zusammenballung der Wolke ihre Gesamtmasse M konstant bleibt*. Dann haben wir

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \varrho \quad \text{oder} \quad r = \left(\frac{3\,M}{4\,\pi\,\varrho}\right)^{1/3}.$$

Wenn wir diesen Wert in (7) einführen, so erhalten wir

$$M = \frac{5\,c^2}{6\,K}\left(\frac{3\,M}{4\,\pi\,\varrho}\right)^{1/3}$$

oder

$$M = \left(\frac{5}{6}\right)^{3/2} \cdot \frac{c^3}{2}\left(\frac{3}{\pi\,\varrho\,K^3}\right)^{1/2}. \tag{8}$$

Diese Formel unterscheidet sich nur durch den Zahlenfaktor $\left(\frac{5}{6}\right)^{3/2}$ von Pokrowskis Formel (1).

Die Formel (8) ist abgeleitet worden unter der Voraussetzung, daß die potentielle Energie in der ursprünglichen kosmischen Staubwolke gleichmäßig verteilt war, und daß auch bei der Zusammenballung der Wolke eine Kugel mit gleichmäßig verteilter Gesamtmasse M entsteht. Auch nahmen wir an, daß M bei der Zusammenballung der Wolke die ganze Zeit konstant bleibt. Diese Voraussetzungen sind natürlich nicht ganz richtig, aber sie erleichtern die Berechnungen sehr**.

---

* Bei einer wirklichen kosmischen Staubwolke muß sich die Gesamtmasse dank der Ausstrahlung von Energie in den Weltenraum vermindern. Wir würden aber unsere Rechnung sehr komplizieren, wenn wir die erwähnte Massenabnahme in Betracht ziehen wollten.

** Übrigens zieht auch Pokrowski jenen Massenverlust durch Ausstrahlung nicht in Betracht, der beim Übergang des Sternes vom „sichtbaren" Stadium zum Stadium der maximalen Dichte stattfinden muß.

Bemerkung zur Quantentheorie des radioaktiven Zerfalls.

Von **G. Gamow**, zurzeit in Kopenhagen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1929.)

Die vom Verfasser in einer früheren Arbeit* herangezogene gedämpfte Lösung der Wellengleichung wird näher diskutiert, insbesondere im Zusammenhang mit einigen von v. Laue** angestellten Betrachtungen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von M. v. Laue**, deren Inhalt er mir freundlich vor der Veröffentlichung mitgeteilt hat, ist eine geänderte Behandlung des in meiner Arbeit „Zur Quantentheorie des Atomkernes“* in Angriff genommenen Problems vorgeschlagen worden Während ich den radioaktiven Zerfall mit einer kontinuierlich gedämpften Wellenlösung vergleiche, betrachtet v. Laue die aperiodische Änderung der Amplitude der Wellenfunktion im Atomkern als einen stufenweise ablaufenden Prozeß. Die einfache Durchführung der Lösung nach dieser Behandlungsweise ist, wie auch v. Laue betont, nur in dem Grenzfall möglich, wo die Dimension des Kerninnern groß ist gegenüber der der freien Bewegung des α-Teilchens entsprechenden Wellenlänge. Bei den in der Natur vorkommenden Fällen ist nun diese Wellenlänge eben von derselben Größenordnung wie die Kerndimensionen. In der von mir angewandten Behandlungsweise gibt das jedoch zu keinen Schwierigkeiten Anlaß. Wie die folgenden Bemerkungen zeigen, dürfte auch der von v. Laue ausgedrückte Zweifel an der Existenz von kontinuierlich gedämpften Lösungen nicht aufrechtzuerhalten sein. Vielmehr gibt die Untersuchung der Bedingungen für die Existenz solcher Lösungen eben Anhaltspunkte für die Deutung der diskreten Energiewerte der bei radioaktiven Prozessen ausgeschleuderten α-Teilchen***.

§ 1. Um die Möglichkeit der kontinuierlichen Lösungen anschaulich zu zeigen, sind die Verhältnisse in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Die schraffierten Gebiete bedeuten hier die Potentialschwellen des „Kernmodells“ und die Pfeile die einzelnen Wellenzüge, aus denen die

---

* G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928.

** M. v. Laue, ebenda **52**, 726, 1928.

*** Die Tatsache, daß das gegebene Kernmodell die Energien der α-Teilchen bestimmt, war auch bei Atkinson und Houtermans ausgesprochen. In ihrer kürzlich erschienenen Arbeit wird die Anwendung zur genauen Ausrechnung der Kernradien gegeben.

Lösung der Wellengleichung zusammengesetzt ist. Die verschiedenen Höhen, in denen diese Pfeile angebracht sind, entsprechen den Amplituden der einfallenden, zurückgeworfenen und durchdringenden Wellenzüge.

Fig. 1 a illustriert die formale Schwierigkeit, der man begegnet, wenn man mit Hilfe ungedämpfter Wellenzüge symmetrische Lösungen aufbauen will. Wie man sieht, ist es unmöglich, die Kontinuitätsbedingungen im Kernmittelpunkt zu erfüllen.

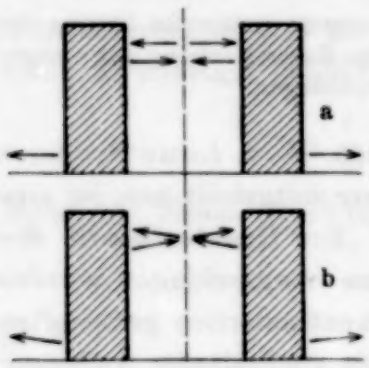


Fig. 1.

Fig. 1 b zeigt, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn man die kontinuierliche Dämpfung einführt, die es mit sich bringt, daß die Amplituden der Wellenzüge in der Ausbreitungsrichtung exponentiell zunehmen*. In Fig. 1 b sind diese Änderungen der Amplituden durch geneigte Pfeile dargestellt. Man sieht, daß man bei passender Wahl der Konstanten die Amplituden der beiden Wellen im Kernmittelpunkt gleichmachen kann, so daß die Kontinuitätsbedingungen erfüllt werden. Die zu erfüllende Bedingung bestimmt hierbei die Energien und die zugehörigen Zerfallskonstanten als Eigenwerte des Problems.

§ 2. Mathematisch werden die oben beschriebenen Verhältnisse folgendermaßen ausgedrückt. Nehmen wir im Gebiet I die Lösung der zeitfreien Amplitudengleichungen in der Form

$$\psi_{\mathrm{I}} = A \cdot e^{ikq}, \tag{1}$$

so ist im Gebiet III die Lösung

$$\psi_{\mathrm{III}} = C_+ e^{ikq} + C_- e^{-ikq}, \tag{2}$$

wo**

$$\left.\begin{aligned} C_+ &= A\,(\mathfrak{Cos}\, k'l + iD\,\mathfrak{Sin}\, k'l)\, e^{-ikl}, \\ C_- &= iAS\,\mathfrak{Sin}\, k'l \cdot e^{+ikl} \end{aligned}\right\} \tag{3'}$$

und

$$S = \frac{1}{2}\left(\frac{k}{k'} + \frac{k'}{k}\right), \qquad D = \frac{1}{2}\left(\frac{k}{k'} - \frac{k'}{k}\right) \tag{3''}$$

ist. Führen wir jetzt die Forderung ein, daß im Kernmittelpunkt ($q = l + q_0$) beide Summanden auf der rechten Seite der Formel (2)

* G. Gamow, l. c. S. 209.
** M. v. Laue, l. c. S. 727.

einander gleich sein sollen, so bekommen wir zur Bestimmung der komplexen Eigenwerte die Gleichung

$$\mathfrak{Cof}\, k'l + iD\, \mathfrak{Sin}\, k'l = iS\, \mathfrak{Sin}\, k'l \cdot e^{-2ikq_0}, \tag{4}$$

wo k und k' durch $E = E_0 + i\frac{h\lambda}{2}$ bestimmt sind. Die Bedingung (4) liefert zwei reelle Gleichungen zur Bestimmung der zwei reellen Konstanten E_0 und λ*. Wegen (4) hat man:

$$\left(\frac{\partial \Psi_{III}}{\partial q}\right)_{q=l+q_0} = ik\left(C_+ e^{ik(l+q_0)} - C_- e^{-ik(l+q_0)}\right) = 0, \tag{5}$$

d. h. daß der Strom im Kernmittelpunkt verschwindet. Wenn wir in dem rechts vom Kernmittelpunkt liegenden Gebiet die symmetrische Lösung annehmen, so sind im Mittelpunkt die beiden Kontinuitätsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} \Psi(l+q_0-0) &= \Psi(l+q_0+0), \\ \frac{\partial}{\partial q}\Psi(l+q_0-0) &= \frac{\partial}{\partial q}\Psi(l+q_0+0) \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

erfüllt.

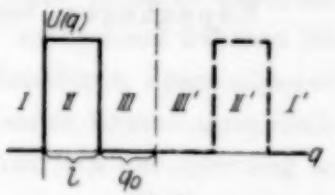


Fig. 2.

Multiplizieren wir die so erhaltenen Lösungen der Amplitudengleichung mit dem Zeitfaktor

$$e^{\frac{2\pi i}{h}\left(E_0 + i\frac{h\lambda}{2}t\right)},$$

so bekommen wir die in Frage stehenden kontinuierlich gedämpften Wellenfunktionen.

§ 3. Es ist interessant, zu bemerken, daß wir hier auch für positive Energien diskrete Eigenwerte bekommen. Die Ursache liegt in der Forderung, daß in der Unendlichkeit nur eine weglaufende Welle vorhanden sein soll. Im allgemeinen hat, wenn die potentielle Energie sich im Unendlichen einem konstanten Wert nähert, die Lösung für negative bzw. positive Gesamtenergie die folgende asymptotische Form:

$$\Psi_\infty = Ae^{-kq} + Be^{+kq}, \tag{7a}$$

$$\Psi_\infty = Ae^{+ikq} + Be^{-ikq}. \tag{7b}$$

Für negative Energie wird das zweite Glied auf der rechten Seite von (7a) unendlich, und die Bedingung des Endlichbleibens liefert zur Bestimmung der Eigenwerte die Gleichung $B = 0$.

* Wenn es sich nur um die Berechnung von λ handelt, kann man einfach den Erhaltungssatz anwenden, wie es in meiner ersten Arbeit gezeigt wurde.

Für positive Energie sind die beiden Summanden in (7b) immer endlich, und es besteht die Möglichkeit, für jeden Energiewert eine endlichbleibende Lösung zu bekommen. In unserem Falle eines spontan verlaufenden Zerfallprozesses müssen wir, um eine weglaufende Welle darstellen zu können, nur solche Lösungen gebrauchen, bei denen entweder A oder B verschwindet. Dies liefert wieder eine Bedingung zur Bestimmung der Eigenwerte, welche in diesem Falle jedoch komplex werden.

Zum Schlusse möchte ich Prof. Niels Bohr meinen besten Dank aussprechen für wertvolle Diskussionen, sowie der Direktion vom Rask-Ørsted-Fond für ein Stipendium, das meinen Aufenthalt in Kopenhagen ermöglicht hat.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, Dezember 1928.

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.

Das Fließen von Metallkristallen bei Torsion.

Von **R. Karnop** und **G. Sachs.**

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1929.)

Torsionsversuche an Kristallen einer veredelten Aluminiumlegierung. — Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze. — Kristallographische Deutung. — Vergleich mit Zugversuchen. — Elastizitätskonstanten.

Der Widerstand, den ein Kristall der plastischen Verformung bei Torsionsbeanspruchung entgegensetzt, ist nicht ohne weiteres angebbar, auch wenn sein Verhalten bei einem Zugversuch weitgehend bekannt ist. Einmal ist zu klären, wieweit bei der ungleichmäßigen Spannungsverteilung in einem tordierten Kristall die grundlegenden kristallographisch-mechanischen Gesetze gültig bleiben, die das Eintreten der Gleitung an jeder Stelle des Kristalls an die Erreichung einer kritischen Schubspannung auf einem Gleitsystem knüpfen. Weiterhin ist von vornherein nicht angebbar, in welcher Weise sich gegebenenfalls die verschiedenen Gleitvorgänge in den einzelnen Kristallteilen gegenseitig beeinflussen und zum Gesamtwiderstand des Kristalls zusammen wirken. Die Feststellung dieser Zusammenhänge in allen Einzelheiten ist bisher nicht möglich. Näherliegend erscheint zunächst eine Untersuchung der Orientierungsabhängigkeit, wie sie hier vorgenommen worden ist. Die zahlenmäßigen Aussagen solcher Versuche lassen sich in verhältnismäßig durchsichtiger Weise auf ihre Übereinstimmung mit den Ergebnissen kristallographischer Überlegungen hin prüfen.

Die Versuche sind an Kristallen einer Aluminiumlegierung (95 % Al, 5 % Cu) in vergütetem Zustand durchgeführt worden. Zur Klärung der Kraftverhältnisse wurde zunächst die Streckgrenze (0,2 % spez. bleibende Verformung) ermittelt. Die sich ergebenden Werte lagen in den Grenzen 2,2 : 1 (Würfellage : Oktaederlage). Sie folgen qualitativ der theoretischen Orientierungsabhängigkeit, die unter der Annahme einer fließenden Oberflächenschicht die Grenzen 1,85 : 1 ergibt. Die Abweichung erklärt sich wahrscheinlich durch Besonderheiten der Gleitvorgänge in ausgezeichneten Orientierungen. Die Elastizitätsgrenzen der Kristalle (der Beginn bleibender Formänderungen) schwanken nach der Rechnung in noch engeren Grenzen (1,73 : 1), und die Versuchsergebnisse stimmen auch

qualitativ hiermit nicht gut überein. Für die mittlere Schubspannung auf den Gleitflächen an der Oberfläche ergaben sich bei Annahme einer fließenden Oberflächenschicht Werte zwischen 9 und 11 kg/mm² (mit einer mittleren Streuung von $\pm$ 10%). Die wirklichen Werte sollten kleiner sein als diese auf Grund einer elastizitätstheoretischen Spannungsverteilung ermittelten. Nun liegt aber bei Zugversuchen die wirksame Schubspannung an der Streckgrenze bei $9{,}0 \pm 0{,}6$ kg/mm²; und es ist ganz unwahrscheinlich, daß der Widerstand bei dem komplizierten Vorgang der Torsion — in wirksamer Schubspannung ausgedrückt — kleiner sein kann als bei Zug. Die Widerstände bei der Torsion der untersuchten Kristalle sind jedenfalls nicht wesentlich größer als nach kristallographischen Überlegungen zu erwarten ist. Dies deckt sich damit, daß verwickelte Gleitbewegungen bei diesen Kristallen nach früheren Beobachtungen nur geringe Widerstandserhöhungen zur Folge haben.

Die Elastizitätskonstanten der Kristalle sind nur in geringem Maße richtungsabhängig. Die aus den Versuchen ermittelten Gleitmoduln sind in der Würfellage mit 2750 kg/mm² etwa 10% größer als in der Oktaederlage mit 2450 kg/mm². Für die Elastizitätsmoduln ergibt sich aus den wenigen Zugversuchen ein umgekehrter Verlauf ($\sim$ 6900 : 8000 kg/mm²). Eine Übereinstimmung dieser experimentell gefundenen Orientierungsabhängigkeit mit den Forderungen der Kristallphysik läßt sich nicht erreichen.

Versuchsmaterial und Versuchsdurchführung. Zu den Versuchen wurden etwa 50 Kristalle von $\sim$ 3,2 mm Durchmesser und 50 bis 100 mm Länge benutzt, die wie bei unseren Zugversuchen am gleichen Material* durch Rekristallisation hergestellt und danach veredelt waren.

Die Orientierung wurde an Hand gewöhnlicher Drehaufnahmen mit Mo-K-Strahlung bestimmt, deren 111- und 200-Reflexe zur Konstruktion eines Fehlerdreiecks der Orientierung benutzt wurden. Die erreichte Genauigkeit betrug hierbei schätzungsweise $^1/_2$ bis 1°**.

Die Kristalle bevorzugten nach Fig. 1 sehr ausgesprochen sowohl die Oktaeder- als auch die Würfellage, so daß besonders die Rhombendodekaederecke des Orientierungsdreiecks ziemlich leer geblieben ist. In der Oktaederecke liegen außerdem etwa 1,5 mal so viel Kristalle als in der Würfelecke. Eine ähnliche Verteilung zeigten auch schon die von

---

* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **49**, 480—497. 1928.

** Für eine weitere Untersuchung an Messingkristallen konnte die Genauigkeit dieses Verfahrens noch gesteigert werden.

uns früher hergestellten Kristalle der gleichen Legierung, nur daß die Oktaederecke dort sehr viel stärker belegt war als die Würfelecke. Diese Übereinstimmung läßt die älteren Feststellungen über gesetzmäßiges Wachstum von Aluminiumkristallen in neuem Lichte erscheinen. Nach verschiedenen Untersuchungen* bevorzugen Aluminiumkristalle mit bemerkenswerter Übereinstimmung die Rhombendodekaederlage, jedoch ist die Streuung in allen Fällen recht erheblich. Soweit es feststellbar ist, handelt es sich dabei stets um verhältnismäßig reines Aluminium ($>$ 99,5 % Al). Bei einem unreineren Material (99,1 % Al) fanden wir** dagegen verschiedentlich, wenn auch nicht so ausgeprägt wie hier, ein Fehlen von Rhombendodekaederlagen, in anderen Fällen wieder eine praktisch ganz regellose Verteilung***. Es dürfte danach wohl die Würfelflächendiagonale als bevorzugte Wachstumsrichtung bei der Rekristallisation von reinen Aluminiumkristallen angesprochen werden, während Legierungen — und anscheinend auch unreineres Aluminium — nach der Würfelkante und Würfeldiagonale wachsen.

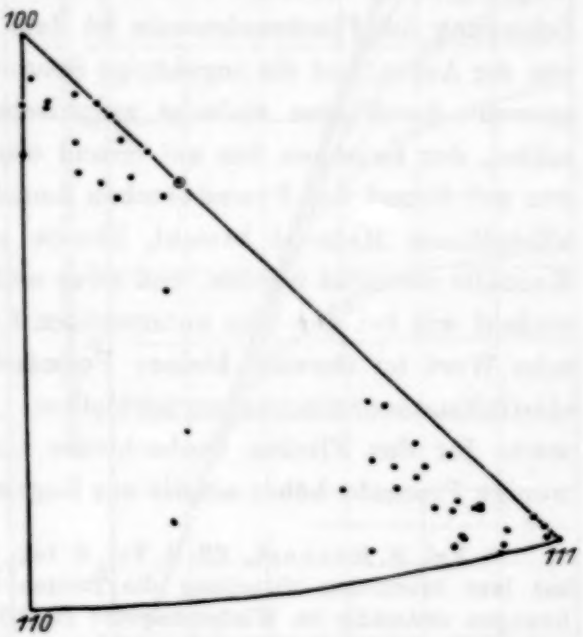


Fig. 1. Orientierung einer Anzahl von Kristallen einer Aluminiumlegierung.

Die meisten Kristalle wurden der Torsion unterworfen. An einer Torsionsmaschine von Mohr und Federhaff wurden sowohl die Ausschläge des Belastungspendels (Torsionsmoment M) als auch die gegenseitige Verdrehung α zweier Querschnitte im Abstand von 25 mm mit Hilfe von Spiegeln bis zu einer spezifischen Schiebung γ von 1,0 % gemessen, wobei

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{d}{2l} \qquad (1)$$

* C. F. Elam, Phil. Mag. (6) **50**, 517—520, 1925; E. Schiebold und G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 34—48, 1926; J. Weerts, ZS. f. techn. Phys. **9**, 126—136, 1928.

** R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927; **42**, 283—301, 1927.

*** Vgl. auch W. G. Burgers und J. C. M. Basart, ebenda **51**, 545—556, 1928.

(d = Durchmesser, l = Meßlänge) ist. Im elastischen Bereich gilt für die Schubspannung τ an der Außenhaut die gleiche Formel wie bei isotropem Material:

$$\tau = \frac{M}{\pi d^3/16}. \qquad (2)$$

Sie verliert mit dem Eintreten plastischer Formänderungen ihre strenge Gültigkeit. Ein Weg zur Ermittlung der wirklichen Schubspannungen, die an jeder Stelle des Umfangs entsprechend der Elastizitätsgrenze des betreffenden Flächenelements eine andere Größe haben müßten, ist bisher jedoch nicht bekannt. Zur angenäherten Berechnung derselben im plastischen Gebiet bei der Torsion von feinkristallinem Material ist von Prandtl* und Ludwik** die Annahme vorgeschlagen worden, daß die ursprünglichen Radien bei der Torsion Radien bleiben. Die spezifische Schiebung der Flächenelemente ist dann stets proportional ihrem Abstand von der Achse, und die zugehörige Spannung ergibt sich aus dem Torsionsmoment durch eine einfache graphische Konstruktion***. Der Unterschied, der zwischen den auf Grund elastischer Spannungsverteilung und den auf Grund der Prandtlschen Annahme berechneten Werten bei feinkristallinem Material besteht, könnte nun in ähnlicher Größe auch für Kristalle vermutet werden; und zwar müßte für einen ähnlichen Spannungsverlauf wie bei den hier untersuchten Kristallen der Prandtl-Ludwiksche Wert im Bereich kleiner Formänderungen etwa 20% hinter dem elastizitätstheoretischen zurückbleiben. Nun liegen aber die als Anhaltswerte für das Fließen beobachteten elastizitätstheoretischen Werte nur wenige Prozente höher als die aus Zugversuchen sich eindeutig ergebenden

* Vgl. H. Herbert, ZS. d. Ver. d. Ing. **54**, 1388, 1910. Herr Prof. Prandtl hat laut brieflicher Mitteilung die Torsion im plastischen Gebiet in seinen Vorlesungen erstmalig im Wintersemester 1904/5 behandelt. Er begründet seine Annahme wie folgt: Daß bei der plastischen Torsion eines Stabes mit Kreis- oder Kreisringquerschnitt die Radien Radien bleiben, folgt aus einer Symmetrieüberlegung. Wenn man den Stab einschließlich des an ihm angreifenden Kräftesystems um einen Querschnittradius um 180° schwenkt, so geht er in sich selbst über und ebenso das Kräftesystem. Die einzige Formänderung des Radius, die mit dieser Art von Symmetrie verträglich ist, wäre eine Dehnung. Eine solche ist bei der Torsion in erster Näherung nicht zu erwarten, infolgedessen bleibt der Radius undeformiert. Es ist klar, daß diese Schlußweise nur auf isotrope Körper bzw. vielkristallinische Gefüge anwendbar ist. Beim Einzelkristall werden bei der Schwenkung um 180° die Kristallachsen höchstens in gewissen Spezialfällen in sich selbst überführt, im allgemeinen Fall aber nicht. Infolgedessen werden bei der Torsion von Kristallen irgendwelche verwickelteren Formänderungen erwartet werden müssen, die noch zu studieren sein werden.

** P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik, S. 31 ff. Berlin 1909.

*** P. Ludwik und R. Scheu, Stahl und Eisen **45**, 373—381, 1925.

kritischen Schubspannungen. Deshalb können die Schubspannungen für Torsion auch nicht durch den Eintritt des Fließens um ganze 20% gefälscht sein. Es bleibt vielmehr nur der Schluß, daß die Prandtl-Ludwiksche Annahme zur Feststellung kritischer Fließspannungen bei

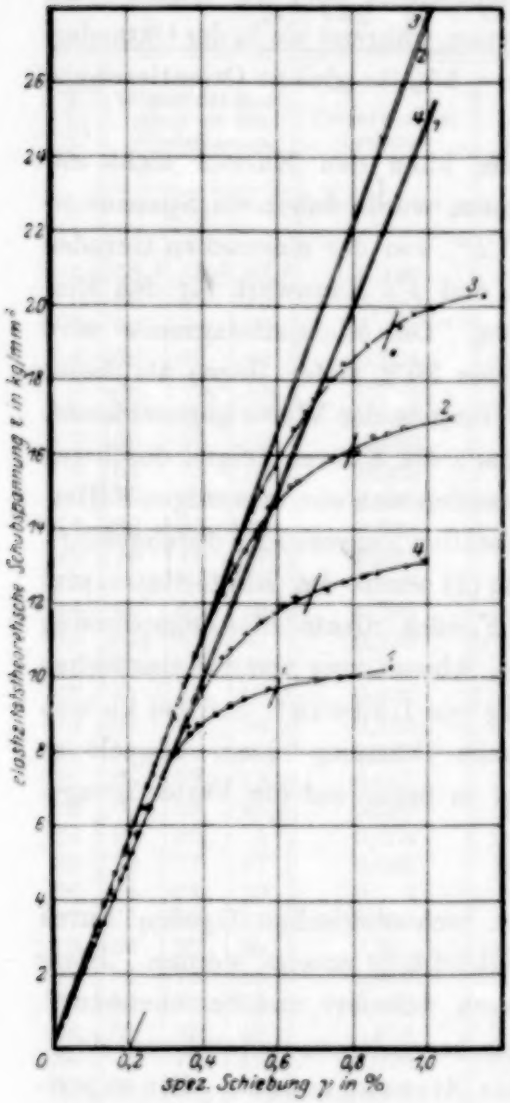


Fig. 2.

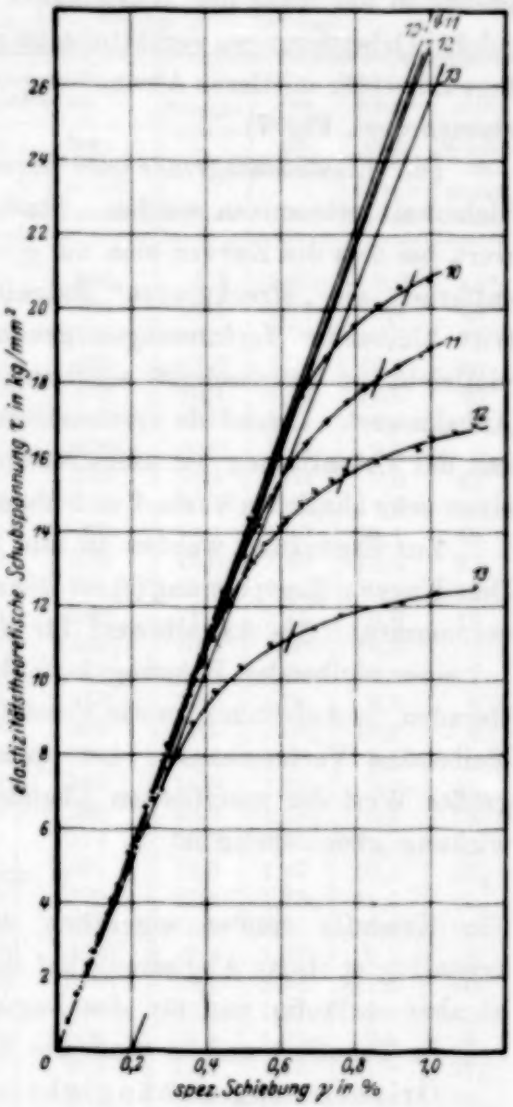


Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Torsionskurven von Kristallen einer Aluminiumlegierung.

der Torsion von Kristallen im Bereich sehr kleiner bleibender Verformungen nicht zulässig ist. Wir haben deshalb auch im plastischen Bereich die nach Gleichung (2) aus den Momenten bestimmten Schubspannungen den weiteren Betrachtungen zugrunde gelegt.

Von den auf diese Weise berechneten τ- bis γ-Kurven sind einige in Fig. 2 und 3 wiedergegeben.

Ihnen konnte zunächst in der dort angedeuteten Weise der Gleitmodul entnommen werden. Die Formänderungen waren bis zu erheblichen Spannungen hinauf ($\sim$ 0,6 bis 1,6 kg/mm^2, je nach der Orientierung) praktisch der Spannung proportional und elastisch. Der hohen Elastizitätsgrenze in der Nähe der Würfelkante entsprechend sind die Gleitmoduln solcher Orientierungen verhältnismäßig genau, während sie in der Oktaederlage mit einer mittleren Abweichung von $\pm$ 5 % für gleiche Orientierungen streuen (vgl. Fig. 7).

Die Elastizitätsgrenze der Kristalle kann den Kurven nicht mit Sicherheit entnommen werden. Statt dessen wurde daher ein Spannungswert, bei dem die Kurven sich um $\gamma = 0{,}2\,\%$ von der elastischen Geraden entfernen, als „Streckgrenze“ festgelegt und als Kennwert für den Eintritt bleibender Verformungen genommen. Die Elastizitätsgrenze wird vielleicht im Durchschnitt schätzungsweise 30 % tiefer liegen als dieser Anhaltswert. Irgend ein systematischer Gang beider Werte gegeneinander mit der Orientierung ist nicht feststellbar; die Kurven zeigen durchweg einen sehr ähnlichen Verlauf und überschneiden sich nur in wenigen Fällen.

Zur Ergänzung wurden an fünf Kristallen Zugversuche durchgeführt. Den Kurven Zugspannung (s) — Dehnung (λ) wurde der Elastizitätsmodul entnommen. Als Anhaltswert für das Fließen diente die Zugspannung bei einer bleibenden Dehnung $\lambda = 0{,}1\,\%$ Abweichung von der elastischen Geraden, in Anlehnung an die Vorstellung von Ludwik*, daß bei kleinen bleibenden Verformungen eine spezifische Dehnung einem doppelt so großen Wert der spezifischen Abgleitung in bezug auf die Verfestigungswirkung gleichwertig ist:

$$\gamma = 2\lambda.$$

Für Kristalle müßten eigentlich diese technologischen Größen durch kristallographische Abgleitung auf der Gleitfläche ersetzt werden. Diese ist aber vorläufig nur für den Zugversuch definiert und berechenbar**.

In Tabelle 1 und 2 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenzen. Die experimentellen Werte der Streckgrenze bei Torsion sind entsprehend Fig. 4 stark von der Orientierung der Kristalle abhängig. In der Oktaederlage 111 beträgt τ_s (vgl. Abb. 6) im Mittel 9,8 kg/mm^2 mit einer mittleren Streuung von $\pm$ 10 %; in der Rhombendodekaederlage 110 würde τ_s, soweit die wenigen Versuche in der Nähe dieser Lage einen Schluß zulassen, etwa 12 kg/mm^2 erreichen. Von beiden Lagen wächst τ_s nach der

* P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik, S. 16 ff. Berlin 1909.
** Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 11. 1927.

Würfelecke zu stark an, bis über 20 ± 2 kg/mm²; in der Würfelecke 100 selber würde τ_s schätzungsweise (vgl. Fig. 6) 22 kg/mm² betragen.

Tabelle 1.

Ergebnisse von Torsionsversuchen an Kristallen einer Aluminiumlegierung. ($a = \cos \alpha_1$, $b = \cos \alpha_2$, $c = \cos \alpha_3$.)

Kristall	Winkel der Stabachse zu den Würfelkanten			Orientierungsfunktion	Elastizitätskonstanten		Streckgrenze	Verhältniszahl (Fig. 5)	Mittlere Schubspannung	Winkel: Stabachse Würfeldiagonale
					Gleitmodul	Spez. Drillung				
					G	$\beta = 1/G$	τ_s		$\tau^* = \tau_s/\varkappa$	
Nr.	α_1	α_2	α_3	$a^2b^2+b^2c^2+c^2a^2$	kg/mm²	10^6 . mm²/kg	kg/mm²	$\varkappa$	kg/mm²	β
1	55_5^0	55_5^0	53_5^0	0,329	2480	402	9,7	$1,05_5$	9,2	15^0
2	90	80	10	0,030	2740	366	16,1	1,71	9,4	48
3	90	84	6	0,011	2770	362	19,4	1,79	10,8	51
4	80	52	40	0,251	2500	400	12,3	1,20	10,2	26
5	82_5	76_5	15_5	0,076	2650	378	16,4	1,54	10,6	40
6	62	58	45	0,315	2480	403	9,8	1,11	8,8	10
7	56	56	52_5	0,330	2450	(408)	10,5	1,06	9,9	2_5
9	84	78	14	0,052	2680	373	15.2	1,59	9,6	42
10	88	84	6	0,012	2770	361	20,7	$1,77_5$	11,7	49
11	82	81	12	0,034	2720	368	18,1	1,63	11,1	43
12	78	78	17_5	0,091	2700	370	15,5	1,49	10,4	37_5
13	64_5	57	44	0,308	2560	391	11,3	$1,11_5$	10,1	11
14	65	62	39	0,285	2570	390	11,4	1,15	9,9	16
15	54_8	54_8	54_8	0,333	(2530)	(395)	10,3	1,00	10,3	0
16	61	55	49	0,321	2450	408	10,2	$1,08_5$	9,4	7
17	61	53_5	50	0,327	2420	413	10,0	1,08	9,3	6
18	59	53	53	0,323	2550	392	10,7	$1,06_5$	10,0	4
20	59_5	56	49_5	0,322	2550	392	10,2	1,08	9,5	5_5
21	86	78_5	12	0,043	2720	368	15,8	1,63	9,7	43_5
22	66	58	42_5	0,289	2580	388	10,8	$1,18_5$	9,1	13
24	89	86_5	4	0,004	2680	374	20,3	1,83	11,1	52
25	79	77	17	0,082	2560	391	15,5	1,49	10,4	37_5
26	86	81	10	0,029	2700	370	19,5	$1,68_5$	11,6	45_5
27	78_5	58_5	34	0,239	2520	397	12,5	1,24	10,1	26
28	59	55_5	50	0,327	(2350)	(426)	9,8	$1,07_5$	9,1	5
29	82	78	15	0,059	(2650)	(378)	18,1	1,56	11,6	40
31	67	51	48	0,297	2450	408	12,2	1,12	10,9	12
32	62	55	48	0,318	2460	406	9,3	$1,09_5$	8,5	8
34	78	78	17_5	0,079	2720	368	17,2	1,49	11.5	37_5
36	84_5	84_5	8	0,018	2770	362	16,2	1,72	9,4	46_5
37	61	53	51	0,321	2550	392	11,7	1,08	10,5	6
38	60_5	59	46	0.309	2430	412	10,2	$1,09_5$	9,3	9
39	79	69	24	0.133	2560	391	14,5	1,37	10,6	33
40	83	83	10	0,029	2720	368	19,9	$1,68_5$	11,8	45
43	86	85	7	0,012	2770	362	21,4	1,76	12,1	48
44	62_5	59_5	43_5	0,302	2560	391	11,1	$1,11_5$	10,0	11
45	68	55	43	0,273	2390	419	9,9	$1,14_5$	8,7	14_5
46	88	84	65	0,012	2660	376	(18,0)	1,77	10.2	49
47	64_5	62	40	0,279	2560	391	10,7	1,14	9,4	15
48	56	55	54	0,325	2500	400	8,8	$1,05_5$	8,3	1
49	58_5	53_5	52_5	0,330	2400	417	8,9	$1,06_5$	8,4	3_5
50	63	57	45	0,313	2400	417	10,7	1,11	9,7	10

Tabelle 2.

Ergebnisse von Zugversuchen an Kristallen einer Aluminiumlegierung. (φ = Winkel Stabachse–Gleitflächennormale, ϱ = Winkel Stabachse–Gleitrichtung.)

Kristall Nr.	Winkel der Stabachse zu den Würfelkanten α_1	α_2	α_3	Orientierungsfunktion $a^2b^2+b^2c^2+c^2a^2$	Elastizitätskonstanten: Elastiz.-Modul E kg/mm²	Spez. Dehnung $a=1/E$ $10^6 \cdot$ mm²/kg	Streckgrenze: Zugspannung σ_s kg/mm²	Umrechnungsfaktor $\cos\varphi \cdot \cos\varrho$	Schubspannung $\tau = \sigma \cdot \cos\varphi \cdot \cos\varrho$ kg/mm²
8	64_5^0	57^0	44^0	0,304	7760	129	23,4	0,391	9,1
19	58	55	52	0,324	7920	127	32,6	0,299	9,7
23	59	56	49_5	0,325	7880	127	25,8	0,328	8,5
33	60_5	56	48_5	0,319	8080	124	27,6	0,345	9,5
41	80_5	80_5	13_5	0,052	7200	139	20,4	0,456	9,3
42	61	53_5	50_5	0,321	7760	129	23,6	0,339	8,0
									$9,0 \pm 0,6$

Eine Begründung dieser starken Orientierungsabhängigkeit ist nur aus der kristallographischen Vorstellung heraus möglich, daß jede bleibende Verformung eines Kristalls durch Gleiten auf ausgezeichneten Gitterflächen und in ausgezeichneten Gitterrichtungen vor sich gehen kann. Bei Kristallen mit regulär-flächenzentriertem Gitter treten als Gleitflächen die Oktaederflächen, als Gleitrichtungen die Flächendiagonalen auf. In einem bestimmten Element eines beanspruchten Körpers tritt das Gleiten dann ein, wenn die wirksame Schubspannung (Komponente der Schubspannung auf der Gleitfläche in der Gleitrichtung) einen kritischen Wert erreicht, der im wesentlichen von den sonstigen Spannungsverhältnissen unabhängig ist.

In einem ungleichmäßig beanspruchten Körper, also z. B. einem tordierten Kristall, wird dieser kritische Wert der Schubspannung bei allmählicher Steigerung der Belastung an irgend einer Stelle zuerst erreicht werden. Das Eintreten dieses Ereignisses, die Erreichung der Elastizitätsgrenze, ist, wie erwähnt, experimentell nicht faßbar. Theoretisch bietet die Berechnung des dazugehörigen Torsionsmoments keine Schwierigkeit, da die Spannungsverteilung in einem tordierten Kristall die gleiche ist wie in einem feinkristallinen Körper. Der Weg zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze ergibt sich schon in allen Einzelheiten aus einer Untersuchung von Gough*. Man hat für die elastizitätstheoretische Spannung τ die wirksamen Schubspannungen τ_{fr} an jeder Stelle des Stabes für alle

* H. J. Gough, S. J. Wright und D. Hanson, Journ. Inst. of Met. **36**, 173–190, 1926.

zwölf Gleitsysteme (Gleitflächen f = Oktaederflächen, Gleitrichtungen r = Flächendiagonalen) zu bestimmen:

$$\frac{\tau}{\tau_{fr}} = \frac{1}{A \cos(\lambda - \lambda_0)}, \tag{3}$$

worin

$$A = \sqrt{-\tfrac{1}{2}(\cos 2\varphi + \cos 2\varrho + 2\cos 2\varphi \cos 2\varrho)},$$

und

$$\lambda_0 = \operatorname{arc\,tg}[(\operatorname{tg} 2\varphi - 1)\operatorname{ctg}(\lambda_\varrho - \lambda_\varphi)] + \lambda_\varphi$$

ist. Hierin bedeutet: φ den Winkel der Stabachse zur Gleitflächennormale, ϱ den Winkel der Stabachse zur Gleitrichtung, λ_φ bzw. λ_ϱ den Winkel zwischen der Projektion der Gleitflächennormale, bzw. Gleitrichtung auf die Querschnittsfläche und einer beliebigen Querrichtung im Stabe. Diese Winkel bestimmen also die Orientierung des Kristallstabes. Der größte aller dieser Werte überhaupt gibt dann die Elastizitätsgrenze für den betreffenden Kristall an. Die Rechnung ergibt, daß in der Oktaeder- und Rhombendodekaederlage

$$\tau_{111} = \tau_{110} = \tau_{fr},$$

und in der Würfellage

$$\tau_{100} = 1{,}73\,\tau_{fr}$$

ist.

Hiernach bleibt die Orientierungsabhängigkeit der Elastizitätsgrenze also um fast 30% hinter derjenigen der experimentellen Werte zurück, und außerdem ist der offenbar höhere Widerstand in der Rhombendodekaederecke (Fig. 4) als in der Oktaederecke unverständlich.

Zu einer etwas besseren Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen gelangt man durch die Annahme, daß beim Fließen eines Kristalls sich eine plastische Oberflächenschicht gleicher Dicke ausbildet. Man könnte nun vermuten, daß die zunächst in Wirksamkeit tretenden Stellen geringen Widerstandes sich stärker verformen als die Stellen höheren Widerstands. Die Versuche von Gough* zeigen jedoch, daß auch bei den sehr kleinen bleibenden Verformungen eines Dauerversuchs praktisch an allen Stellen eines Querschnitts Gleitungen stattfinden. Sie erfolgen auf verschiedenen Gleitflächen und teilen so den Querschnitt sektorartig auf. Zur Berechnung der Verhältniszahlen solcher Fließwiderstände bei verschiedenen Orientierungen braucht man nur die Elastizitätsgrenzen an allen Stellen des Umfangs festzustellen und mit gleichem Gewicht zu mitteln. Nicht erfaßbar bleibt hierbei ein etwaiger zusätzlicher Widerstand der Grenzstellen, an denen die Gleitung von einem Gleitsystem auf ein anderes

* A. a. O.

übergeht. Zur Durchführung sind die Höchstwerte der durch Gleichung (3) bestimmten Größen für alle 12 Gleitsysteme an jeder Mantellinie $\lambda = \text{const}$ eines Kristallstabes aufzusuchen. Der Mittelwert gibt dann eine Verhältniszahl für den Fließwiderstand des Kristalls. Diese Rechnung, die in ihren Grundzügen schon früher mitgeteilt worden ist*, wurde für etwa 30 bevorzugte Orientierungen durchgeführt. Die erhaltenen Werte reichen zum Entwurf eines Schichtlinienbildes (Fig. 5) aus, dem für jede beliebige Orientierung das Verhältnis einer mittleren Schubspannung beim Fließen zu der wirksamen auf dem Gleitsystem entnommen werden kann. In der Oktaederlage ergibt sich als Verhältniszahl 1,05; in der Rhombendodekaederlage 1,15; in der Würfellage 1,94. Die Extremwerte verhalten sich wie 1:1,85. Die Unterschiede sind also um etwa 7% größer als bei den Elastizitätsgrenzen (1:1,73).

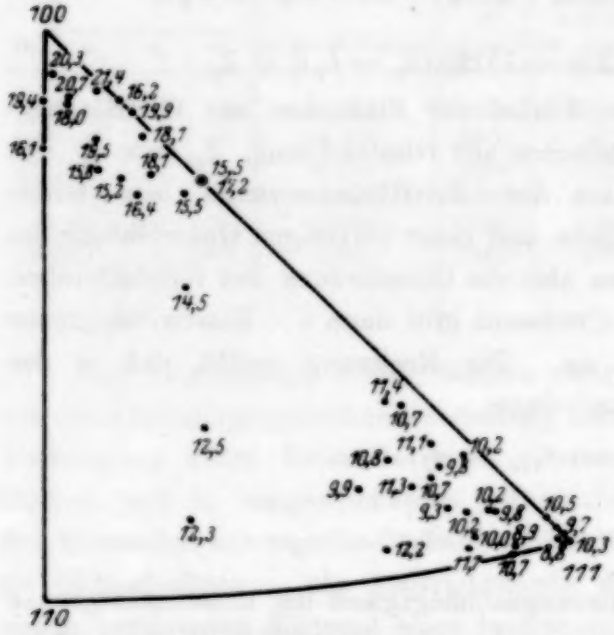


Fig. 4. Torsions-Streckgrenze von Kristallen einer Aluminiumlegierung (in kg/mm²).

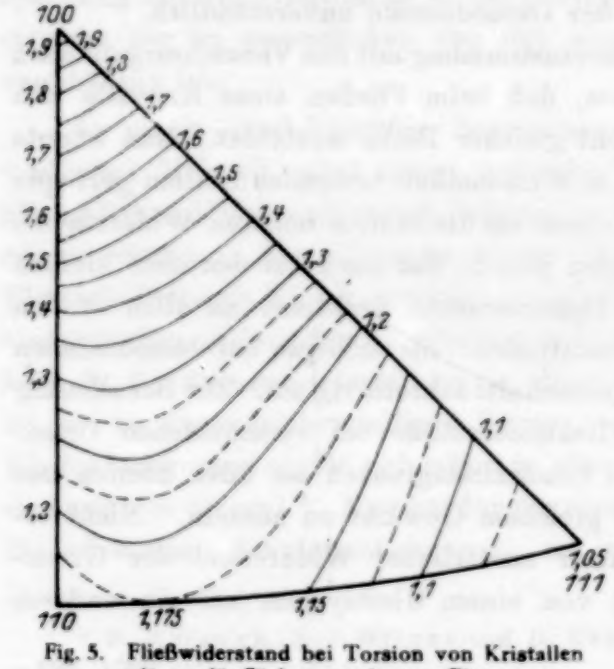


Fig. 5. Fließwiderstand bei Torsion von Kristallen mit regulär-flächenzentriertem Gitter.

Der Gang der so berechneten Fließspannungen mit der Orientierung entspricht, wie der Vergleich von Fig. 4 und 5 zeigt, qualitativ gut dem Gang der experimentellen Werte. Diese bewegen sich jedoch mit 1:2,2 immer noch in etwa 20% weiteren Grenzen als die berechneten Werte.

* G. Sachs, ZS. d. Ver. d. Ing. **72**, 1011—1026, 1928.

Und zwar sind die Werte für die Oktaederlage verhältnismäßig niedrig gegenüber denen in der Würfellage. Um dies zu veranschaulichen, ist in Tabelle 1 noch das Verhältnis zwischen der Streckgrenze und der berechneten Verhältniszahl gebildet und in Fig. 6 über dem Abstand des Kristalls von der Oktaederlage aufgetragen. Diese Werte sollen nach den kristallographischen Überlegungen konstant sein und einen Anhalt für die Größe der wirksamen Schubspannung auf den Gleitsystemen bieten. Fig. 6 zeigt aber einen Anstieg der Werte mit zunehmender Entfernung von der Oktaederlage, und zwar von 9,3 kg/mm² in der Oktaederecke bis 11,1 kg/mm² in der Würfelecke.

Eine Erklärung dieses eigenartigen Orientierungseinflusses können nur die besonderen Gleitverhältnisse in den verschiedenen Lagen bieten.

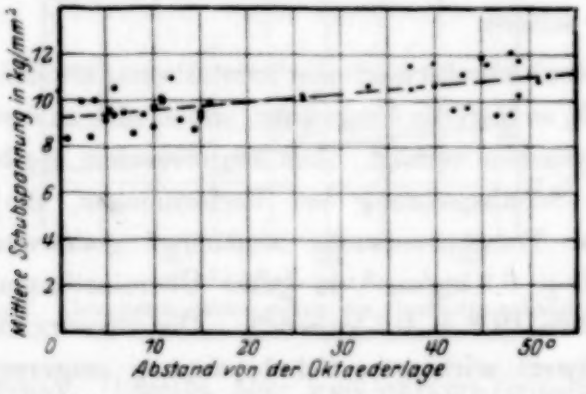


Fig. 6. Mittlere Schubspannung an der Streckgrenze bei Torsionsversuchen an Kristallen einer Aluminiumlegierung.

Während in der Oktaederlage und ihrer nächsten Umgebung alle in Frage kommenden Gleitbewegungen auf ein und derselben Gleitfläche vor sich gehen, beteiligen sich bei allen anderen Orientierungen mehrere Gleitflächen am Verformungsvorgang. Alle Kristallteilchen gleiten in der Oktaederlage auf der gleichen Gleitfläche, und nur die Gleitrichtung ändert sich in bestimmten, um je 60° gegeneinander versetzten Mantellinien, so daß also im ganzen 3 Gleitsysteme wirksam werden. In der Würfellage dagegen sind Gleitungen auf 4 Systemen möglich, die in Fläche und Richtung verschieden sind. In der Rhombendodekaederlage endlich führt die Rechnung auf die Wirksamkeit von zwei verschiedenen Gleitsystemen. Der Fließwiderstand bei Torsion fällt danach anscheinend um so höher aus, je mehr Gleitflächen an der Verformung beteiligt sind.

Im ersten Fall kann das Zusammenwirken der verschiedenen Gleitbewegungen verhältnismäßig ungestört vor sich gehen. In allen anderen

Fällen dagegen greifen mehrere Gleitflächen ineinander* und bewirken so nach früheren Erfahrungen erhebliche Widerstandserhöhungen Bei Zugversuchen liegen in bevorzugten Orientierungen ähnliche Verhältnisse vor. Bei Messingkristallen können dabei die Widerstandserhöhungen 50 % und mehr betragen**. Bei Zugversuchen an den hier untersuchten Kristallen konnten solche Unterschiede allerdings nicht festgestellt werden***. Indes beträgt der Einfluß bei Torsion auch nur etwa 20 %, wenn man die Unterschiede der Werte in Fig. 6 als Maß dafür nimmt.

Es zeigt sich also, daß die Orientierungsabhängigkeit des Torsionswiderstandes im großen ganzen den Verlauf aufweist, wie er nach den aus Zug- und Druckversuchen entwickelten Vorstellungen über den Kräftemechanismus bei der Kristallverformung zu erwarten ist. Allerdings bleibt der zusätzliche Orientierungseinfluß in der Größe von 20 % noch im einzelnen zu klären.

Was nun den Absolutwert des kristallographischen Torsionswiderstandes anbetrifft, so liegt die Frage nahe, wie er sich zu dem entsprechenden Wert bei Zugversuchen verhält. Aus Zugversuchen ergibt sich der Wert der wirksamen Schubspannung bei Verformungen, die denen an der Streckgrenze der Torsionsversuche annähernd gleichwertig sind, nach Tabelle 2 zu $9{,}0 \pm 0{,}6$ kg/mm², in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Versuchen ($9{,}3 \pm 0{,}7$ kg/mm²). Die Streckgrenze bei Torsion auf einen Mittelwert wirksamer Schubspannung umgerechnet, führte zu Werten zwischen 9,3 und 11,1 kg/mm². Dabei ist die Rechnung auf rein elastizitätstheoretischer Grundlage durchgeführt ohne Berücksichtigung des Umstandes, daß nach Prandtl die wirklichen Spannungen nach dem Einsetzen des Fließens erheblich unter den elastizitätstheoretischen bleiben müssen. Für Kristalle scheint dies jedoch nach solchen kleinen Verformungen, wie sie der Streckgrenze zugrunde gelegt sind, nicht zuzutreffen. Da bei diesen Kristallen anderseits der Einfluß der gegenseitigen Behinderung verschiedener Gleitsysteme offenbar gering ist, erscheint es verständlich, daß bei dem verhältnismäßig einfachen Zusammenwirken der Gleitvorgänge in der Oktaederlage der Widerstand bei Torsion derart orientierter Kristalle nicht erheblich höher ist als bei Zug. In anderen Orientierungen macht sich dann das verschiedenartige Gleiten in den Kristallteilen in einem zusätzlichen Widerstand bis 20 % bemerkbar.

---

* Vgl. Fig. 17 bei Gough, a. a. O.

** M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928.

*** R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **49**, 480—497, 1928.

Elastizitätskonstanten. Die Versuche gestatten auch, die Orientierungsabhängigkeit der Elastizitätskonstanten zu übersehen. Entsprechend Fig. 7 ist die spezifische Drillung, d. i. der reziproke Wert des Gleitmoduls, in der Würfellage ($a^2b + b^2c^2 + c^2a^2 = 0$; a, b, c = Richtungskosinus Stabachse–Würfelkanten) etwa 12% kleiner als in der Oktaederlage ($a^2b^2 + b^2c^2 + c^2a^2 = 0{,}333$). Der Theorie* entsprechend steigen die Werte praktisch linear mit der Orientierungsfunktion $a^2b^2 + b^2c^2 + c^2a^2$ an. Der Elastizitätsmodul zeigt in Fig. 7, soweit die wenigen Messungen einen Schluß zulassen, den umgekehrten Gang

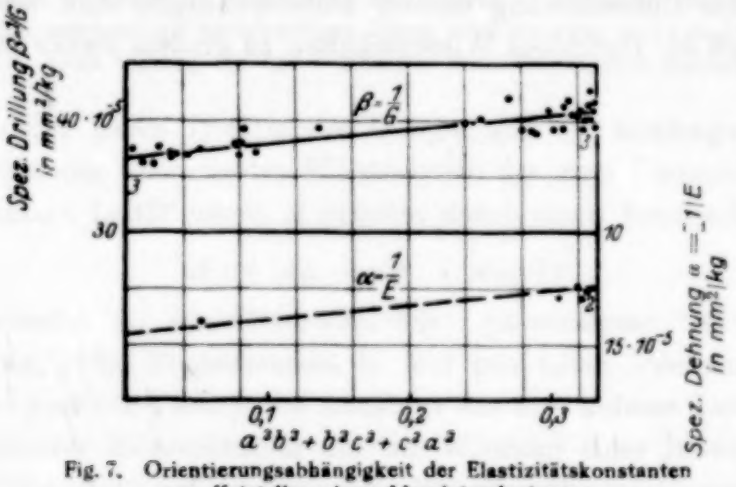


Fig. 7. Orientierungsabhängigkeit der Elastizitätskonstanten von Kristallen einer Aluminiumlegierung.

mit der Orientierung. Dieselbe, aber weit stärkere Orientierungsabhängigkeit der Elastizitätsmoduln, wurde bei den gleichartig kristallisierenden Messingkristallen (regulär-flächenzentriert) gefunden**. Die Messungen können daher durch drei Hauptelastizitätsmoduln erfaßt werden:

$$s_{11} = \sim 14{,}7 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mm^2/kg} = \sim 15 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm^2/Dyn},$$
$$s_{12} = \sim 6{,}8 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mm^2/kg} = \sim 6{,}9 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm^2/Dyn},$$
$$s_{44} = \sim 36{,}5 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mm^2/kg} = \sim 37 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm^2/Dyn}.$$

Es gelten dann die Gleichungen:

$$\alpha = \frac{1}{E} = s_{11} - (2\,s_{11} - 2\,s_{12} - s_{44})\,(a^2b^2 + b^2c^2 + c^2a^2),$$

$$\beta = \frac{1}{G} = s_{44} - (4\,s_{11} - 4\,s_{12} - 2\,s_{44})\,(a^2b^2 + b^2c^2 + c^2a^2).$$

Mit diesen Hauptelastizitätsmoduln ergibt sich ein Wert der Kompressibilität:

$$3\,(s_{11} + 2\,s_{12}) = 3{,}3\,\mathrm{mm^2/kg},$$

* W. Voigt, Kristallphysik, S. 739 ff. Berlin und Leipzig 1910.
** M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928.

der weit unter dem bekannten Wert für Aluminium ($\sim 13{,}5\,\mathrm{mm^2/kg}$) liegt. Umgekehrt ist es nicht möglich, mit dem experimentellen Wert der Kompressibilität die erhebliche Orientierungsabhängigkeit des Gleit- und Elastizitätsmoduls oder deren Absolutwerte in Einklang zu bringen. Da die gleiche Erscheinung auch schon bei Messingkristallen beobachtet worden ist und ein Fehler im Meßverfahren nicht festgestellt werden konnte, scheint es sich hier um tatsächliche Abweichungen von der Theorie zu handeln.

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften zu großem Danke verpflichtet.

Untersuchungen über die Hochfrequenzleitfähigkeit wässriger Elektrolytlösungen.

Von **H. Rieckhoff** und **H. Zahn** in Kiel.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1929.)

In Ergänzung früherer Versuche wird die von Debye und Falkenhagen vorausgesagte Leitfähigkeitserhöhung für hochfrequenten Wechselstrom bei einer Anzahl von Elektrolyten über einen ausgedehnten Konzentrationsbereich untersucht. Dabei ergibt sich eine weitgehende Bestätigung der Theorie. Bei konzentrierteren Lösungen, besonders bei solchen mit hochwertigen Ionen wird sie zwar nicht mehr quantitativ erfüllt, doch vermag sie das Verhalten noch angenähert darzustellen.

Nach der neuen Theorie von Debye und Falkenhagen* ist für einen vollständig dissoziierten Elektrolyten, der zwei Ionenarten enthält, die molekulare Leitfähigkeit Λ gegeben durch einen Ausdruck der Form

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (\Lambda_\mathrm{I} + \Lambda_\mathrm{II})\sqrt{\gamma}. \qquad (1)$$

Hierin bedeutet Λ_∞ den Grenzwert des Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung, γ die Konzentration in Mol pro Liter. Bekanntlich wird in der Debyeschen Theorie die Abnahme des molekularen Leitvermögens mit wachsender Konzentration auf die Wirkung einer Ionenatmosphäre zurückgeführt statt auf die eines abnehmenden Dissoziationsgrades. Die Ionenwolke, die jedes Ion begleitet, bremst dessen Bewegung auf doppelte Weise, einmal durch Vermehrung der Stokesschen Reibungskraft, die durch das Glied Λ_II dargestellt wird (elektrophoretischer Anteil), zweitens infolge ihrer Dissymmetrie in bezug auf das durch das Feld bewegte Ion; ihr Einfluß sei durch Λ_I gegeben. Die Gleichung (1) enthält das von Kohlrausch empirisch gefundene Gesetz zur Ermittlung der Grenzwerte bei starken Elektrolyten und ist identisch mit einer von Onsager** schon etwas vor Debye und Falkenhagen aufgestellten Beziehung.

Das hier interessierende neue Moment in der Betrachtungsweise von Debye und Falkenhagen liegt darin, daß diese Dissymmetrie der Dichteverteilung in der Ionenwolke eine, wenn auch kleine, so doch endliche Zeit zu ihrem Entstehen und Vergehen braucht. Dadurch wird der Anteil Λ_I abhängig von der Frequenz des zur Leitfähigkeitsmessung verwendeten Wechselstromes; ein experimentell nachweisbarer Effekt ist allerdings erst zu erwarten, wenn die Periodendauer des Meßstromes ver-

---

* P. Debye und H. Falkenhagen, Phys. ZS. **29**, 413, Gl. (65) 1928, II. Abhdlg.

** L. Onsager, ebenda **28**, 292, Gl. (63), 1927.

gleichbar wird mit der Relaxationszeit Θ*, welche für das Verschwinden der Ionenwolke nach plötzlicher Entfernung des betrachteten Zentralions bestimmend ist. Wäre es möglich, die Messungen mit unendlich hoher Frequenz durchzuführen, so daß die Dissymmetrie nicht Zeit zur Ausbildung fände, so wäre die Leitfähigkeit gegeben durch

$$\Lambda' = \Lambda_\infty - \Lambda_{II}\sqrt{\gamma}, \tag{2}$$

vorausgesetzt, daß der elektrophoretische Anteil ganz frequenzunabhängig** ist. Die Leitfähigkeit Λ' für die Wellenlänge 0 ist also größer als die für sehr lange Wellen, die wir als Gleichstromleitfähigkeit Λ_{Gl} bezeichnen wollen. Nach den von Debye und Falkenhagen gegebenen Beziehungen*** läßt sich die molekulare Leitfähigkeit Λ_ω für jede in Betracht kommende Frequenz bzw. Wellenlänge darstellen in der Form

$$\Lambda_\omega = \Lambda_\infty - (\Lambda_{I\omega} + \Lambda_{II})\sqrt{\gamma} \tag{3}$$

wobei stets $\Lambda' > \Lambda_\omega > \Lambda_{Gl}$ ist.

Die Gleichungen (1), (2), (3) beanspruchen keine unbeschränkte Gültigkeit nach der Seite der höheren Konzentrationen hin; auf Grund der bei der Ableitung gemachten Vereinfachungen**** darf man für Gl. (1) Übereinstimmung mit der Erfahrung nur für Konzentrationen $\gamma < 0{,}005$ erwarten. Bei ein-einwertigen Elektrolyten vom Typus KCl ist, wie Onsager gezeigt hat, in diesem Bereich die Genauigkeit, mit der die Beobachtungsresultate wiedergegeben werden, überraschend gut; erst bei $\gamma = 0{,}02$ erreichen die Abweichungen einen Betrag von etwa einem Prozent. Auch bei ein-zweiwertigen Elektrolyten ist die Übereinstimmung noch befriedigend, weniger bei zwei-zweiwertigen. Wenn aber auch die Absolutwerte von Λ_{Gl} und dementsprechend auch die von Λ_ω nicht mehr befriedigend berechnet werden können, so ist doch zu erwarten, daß das Verhältnis $\Lambda_\omega/\Lambda_{Gl}$ bzw. der relative Leitfähigkeitszuwachs in einem weiteren Konzentrationsbereich ziemlich richtig vorausbestimmt werden kann, was der Vergleich mit dem Experiment, wie wir im folgenden zeigen werden, auch wirklich bestätigt.

Der von Debye und Falkenhagen vorausgesagte Effekt einer Leitfähigkeitserhöhung eines Elektrolyten bei Messung mit hochfrequentem Wechselstrom ist, wie bekannt, zuerst von Sack† nachgewiesen worden;

---

* P. Debye und H. Falkenhagen, Phys. ZS. **29**, 122, 1928, I. Abhdlg.
** Hierzu die Fußnote aus Phys. ZS. **29**, 412, 1928, II. Abhdlg.
*** Phys. ZS. **29**, 413, Gl. (60) bis (71) und 415, Gl. (79) bis (81), 1928.
**** L. Onsager, Phys. ZS. **28**, 288 u. 293, 1927.
† H. Sack, Phys. ZS. **29**, 627—628, 1928.

unmittelbar darauf wurde von dem einen* von uns bei wesentlich günstigeren Versuchsbedingungen eine erste quantitative Bestätigung der Theorie erbracht. Im Nachstehenden soll kurz über weitere Ergebnisse auf diesem Gebiet berichtet werden, jedoch sollen Angaben über die Apparatur, sowie detaillierte Versuchsdaten einer späteren ausführlichen Veröffentlichung** vorbehalten bleiben.

Einiges über das Meßverfahren. Es liegt zunächst nahe, als Vergleichsmaterial Metallwiderstände heranzuziehen, deren Leitvermögen ja bis zu Ultrarotfrequenzen konstant bleibt; ein Nachteil liegt allerdings im Auftreten des Skineffekts, der sich aber bei Verwendung von Schwingungen bis zu 1 m Wellenlänge verhältnismäßig klein halten und hinreichend genau berechnen läßt. Auf diese Weise haben Hellmann und Zahn*** Messungen an sehr konzentrierten HCl-, H_2SO_4-, NaCl- und KJ-Lösungen angestellt, bei denen sich jedoch keine Leitfähigkeitszunahme, sondern im Gegenteil eine mit der Konzentration wachsende scheinbare Leitfähigkeitsverminderung ergab. Die Verfasser haben jedoch durch in der Veröffentlichung klargelegte Gründe dargetan, daß diese Widerstandszunahme der Lösungen gegenüber Metalldrähten auf eine schwer zu vermeidende Fehlerquelle in der Apparatur zurückzuführen war, und haben daher nur soviel aus den Versuchen gefolgert, daß eine etwaige Leitfähigkeitsänderung für alle niederfrequent gleichleitenden Lösungen dieselbe sein müßte. Heute darf man auf Grund der Theorie von Debye und Falkenhagen, wenn sie auch für die hochkonzentrierten Lösungen quantitativ nicht anzuwenden ist, doch folgern, daß für diese untersuchten Lösungen ein meßbarer Unterschied bei der verwendeten Wellenlänge von 1 m nicht zu erwarten ist.

Wenn sich, wie aus den Versuchen von Hellmann und Zahn folgt, schon sehr gutleitende Lösungen nicht einwandfrei mit Metallwiderständen vergleichen lassen, so werden die Bedingungen bei den für die Theorie in Betracht kommenden Konzentrationen noch ungünstiger. Es bleibt daher nur der schon von Sack sowie von Zahn begangene Ausweg, einen Elektrolyten, bei dem der zu erwartende Effekt möglichst klein bleibt, als Vergleichssubstanz zu wählen; wenn für diesen die Gleichung (1) in möglichst weitem Bereich anwendbar ist, so darf man dies auch von Gleichung (3) erwarten, sowie daß das Verhältnis von $\Lambda_\omega : \Lambda_{Gl}$ noch über den Konzentrationsbereich hinaus wenigstens angenähert berechnet werden

* H. Zahn, ZS. f. Phys. **51**, 350—354, 1928.

** Der demnächst erscheinenden Dissertation von Rieckhoff.

*** H. Hellmann und H. Zahn, Ann. d. Phys. **81**, 746, 1926.

kann. Als solche Vergleichsubstanz eignet sich nach den bei Onsager gemachten Angaben KCl in hervorragendem Maße. Wir lassen die für KCl von uns zusammengestellte Tabelle, da sie als Grundlage für die Auswertung aller Messungen dient, in extenso folgen.

Tabelle 1.

γ	$\Lambda_{Gl\ beob.}$	$\Lambda_{Gl\ ber.}$	$\Lambda'_{ber.}$	$\Lambda_{\omega_{ber.}}$	$(\Lambda_\omega : \Lambda_{Gl})_{ber.}$
$1 . 10^{-4}$	129,1	129,2	129,5	129,4	1,0022
2	128,8	128,8	129,3	$129,2_5$	1,0034
5	128,1	128,2	128,9	128,8	1,0047
$1 . 10^{-3}$	127,3	127,5	128,4	$128,2_5$	1,0059
2	126,3	$126,4_5$	127,7	$127,4_5$	1,0079
5	124,4	124,4	126,4	125,8	1,0115
7,5	123,3	123,1	125,6	—	—
$1 . 10^{-2}$	122,4	122,0	124,9	$123,5_5$	1,0125
2	120,0	118,7	122,8	120,3	1,0131
5	115,8	112,2	118,7	113,4	1,0106
7,5	113,7	108,2	116,2	—	—
$1 . 10^{-1}$	112,0	104,8	114,0	105,5	1,0066

Die Tabelle zeigt, daß gute Übereinstimmung besteht zwischen den von Kohlrausch experimentell bestimmten Werten von Λ_{Gl} und den nach der Gleichung (1) $\Lambda_{Gl} = 130 - 79{,}6\sqrt{\gamma}$ berechneten; sie erstreckt sich auf einen Konzentrationsbereich von $\gamma = 0$ bis $\gamma = 1 . 10^{-2}$. Das Wechselstromleitvermögen, berechnet für die bei den Messungen verwendete Frequenz $n = 3 . 10^{-8}$, unterscheidet sich um maximal 1,3 % von dem theoretischen Gleichstromwert. Zum Vergleich ist noch der Leitfähigkeitswert für unendlich hohe Frequenz eingetragen.

$$(\Lambda' = 130 - 50{,}5\sqrt{\gamma}.)$$

Das Meßverfahren zur Leitfähigkeitsbestimmung für eine gegebene Elektrolytlösung gestaltete sich so, daß mittels der schon beschriebenen Dekrementsmethode die KCl-Lösung gesucht wurde, die gleiche Wirbelstromdämpfung wie die betrachtete Lösung bewirkte. Das nach Kohlrausch gemessene Gleichstromleitvermögen dieser KCl-Lösung multipliziert mit der entsprechenden aus Tabelle 1 entnommenen Verhältniszahl $\Lambda_\omega/\Lambda_{Gl}$ gibt das Hochfrequenzleitvermögen der untersuchten Lösung. Die bei den Messungen verwendete Frequenz war vorläufig durchgehend $3 . 10^8$. Bei geringeren Frequenzen ist die Leitfähigkeitserhöhung bei der Mehrzahl der Elektrolyte recht klein*, so daß die Meßgenauigkeit mit

* Vergl. Sack, l. c..

zunehmender Wellenlänge rasch abnimmt. Bei noch höheren Frequenzen — Wellenlängen unter 0,5 m — ist mit dem Auftreten von Störungen infolge anomaler Absorption* des Wassers zu rechnen; es ist jedoch beabsichtigt, die Messungen bei einer Wellenlänge von etwa 30 cm zu wiederholen.

Ergebnisse.

Wir wollen uns in dieser Mitteilung darauf beschränken, nur für einen Elektrolyten, $MgSO_4$, über den schon Einzelangaben von Sack sowie dem einen von uns vorliegen, genaue Meßdaten für einen ausgedehnten Konzentrationsbereich mitzuteilen. Für die übrigen untersuchten Elektrolyte wollen wir nur allgemein das Verhalten schildern und konkrete Zahlen der ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten; in gleicher Weise werden wir die Ergebnisse über den Einfluß der Temperatur, der Änderung des Lösungsmittels sowie einige andere Resultate behandeln.

Ein-einwertige Elektrolyte. Der nach der Theorie zu erwartende Effekt ist gering und mit Ausnahme gewisser noch zu erwähnender Spezialfälle von der gleichen Größe wie bei KCl-Lösungen. Tatsächlich wurden nur sehr geringe Unterschiede gegenüber gleichleitenden KCl-Lösungen beobachtet. Bei HCl-Lösungen z. B. berechnet sich der Effekt als noch kleiner als bei gleichleitenden KCl-Lösungen; es wurde auch wirklich eine Abnahme des Leitvermögens gegenüber der entsprechenden KCl-Lösung in dem zu erwartenden Betrage gefunden.

Ein-zweiwertige und zwei-einwertige Elektrolyte. Untersucht wurden H_2SO_4, Na_2SO_4, $BaCl_2$, $CuBr_2$. Bei H_2SO_4 ist der zu erwartende Effekt gering, bei Na_2SO_4, $BaCl_2$, $CuBr_2$ etwa zwei- bis dreimal größer als bei KCl, was experimentell bestätigt wurde.

Zwei-zweiwertige Elektrolyte. Bei diesen ist der nach der Theorie berechnete Effekt schon beträchtlich, so daß sie zur quantitativen Prüfung am geeignetsten sein dürften.

Zwar wird die Gleichung (1), worauf schon Onsager hingewiesen hat, hier nicht mehr erfüllt, immerhin liefert sie in dem in Betracht kommenden Bereich noch eine grobe Annäherung an die Beobachtungswerte, während sie bei Lösungen mit noch höherwertigen Ionen ganz versagt. Untersucht wurden $MgSO_4$-, $CuSO_4$-, $NiSO_4$-, $ZnSO_4$-, $CdSO_4$- und $MnSO_4$-Lösungen. Wir wenden uns zunächst den an $MgSO_4$ erhaltenen

* Da diese nach den Versuchen von K. Frankenberger (Ann. d. Phys. 82, 394, 1927) durch das Vorhandensein von Silikaten bedingt ist, so ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die anomale Absorption durch das Hineinbringen verschiedenartiger Ionen verschieden beeinflußt wird.

Ergebnissen zu. Tabelle 2 ist in gleicher Weise wie Tabelle 1 zusammengestellt, die Beobachtungswerte von Λ_{Gl} entstammen ebenfalls den Messungen von Kohlrausch.

Tabelle 2.

γ	$\Lambda_{Gl\ beob.}$	$\Lambda_{Gl\ ber.}$	$\Lambda'_{ber.}$	$\Lambda_{\omega_{ber.}}$	$(\Lambda_\omega : \Lambda_{Gl})_{ber.}$
$1 \cdot 10^{-4}$	216,0	220,8	224,9	224,6	1,0172
2	210,3	217,5	223,3	222,7	1,0239
5	199,6	210,8	220,0	218,6	1,0370
$1 \cdot 10^{-3}$	188,2	203,2	216,2	213,5	1,0502
2	174,2	192,6	210,9	205,4	1,0664
5	152,4	171,3	200,5	187,0	1,0904
7	144,3	161,0	194,2	177,3	1,101
$1 \cdot 10^{-2}$	135,2	147,6	188,6	164,0	1,111
2	113,5	114,0	171,8	128,2	1,125
4	104,0	66,2	148,2	79,8	1,204

Zur Berechnung von Λ_{Gl} bzw. Λ' dienten die Beziehungen

$$\Lambda_{Gl} = 229 - 814\sqrt{\gamma}; \qquad \Lambda' = 229 - 404\sqrt{\gamma}.$$

Wir geben nun die an $MgSO_4$-Lösungen gemessenen Leitfähigkeitszunahmen für verschiedene Konzentrationsbereiche in den Figuren 1, 2, 3 wieder; als Abszissen sind die molekularen Konzentrationen γ, als Ordinaten die aus den Messungen sich ergebenden relativen Leitfähigkeitsänderungen $\frac{\Lambda_\omega - \Lambda_{Gl}}{\Lambda_{Gl}}$ aufgetragen. In Fig. 1 sind für einige Konzentrationen die hierfür nach Debye und Falkenhagen berechneten Werte durch Kreuze kenntlich gemacht. Obwohl die Theorie die Absolutwerte der Leitfähigkeiten bei zwei-zweiwertigen Elektrolyten nicht richtig zu geben vermag, wie dies der Vergleich der zweiten und dritten Vertikalreihe der Tabelle 2 zeigt, so liefert sie doch in einem weiten Konzentrationsbereich die relative Leitfähigkeitszunahme mit großer Genauigkeit.

Hinsichtlich der anderen untersuchten zwei-zweiwertigen Salze sei folgendes bemerkt. Nach der Theorie ist, da bei gleichartigen Elektrolyten Unterschiede im Verhalten nur durch Verschiedenheiten der Grenzbeweglichkeiten bedingt werden, ein vollkommen gleicher Verlauf der Erscheinung bei $MgSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$*, $CdSO_4$ zu erwarten, da die Beweglichkeit für die vier Anionen die gleiche — 90 bei Mg, 92 bei Cu, Zn und Cd — ist. Diese Folgerung wird hinreichend bestätigt; es bestehen nur geringe Unterschiede. Ein auffälliges Verhalten zeigen sehr konzentrierte $MnSO_4$-

* Über Einwände gegen die Ergebnisse von Kohlrausch an $CuSO_4$, $ZnSO_4$ vgl. Onsager, S. 297.

Lösungen. Die bekannte Erscheinung, daß das spezifische Leitvermögen σ mit wachsender Konzentration ein Maximum überschreitet, ist unter den zwei-zweiwertigen Elektrolyten bei diesem Salz besonders deutlich ausgeprägt, so daß sich leicht gleichleitende Lösungen von ziemlich verschiedener Konzentration herstellen lassen. Während nun aus dem Kurvenverlauf in Fig. 3 erwartet werden sollte, daß die konzentriertere der beiden Lösungen eine geringere Leitfähigkeitszunahme für den Hochfrequenzstrom aufweist, wurde bei $MnSO_4$-Lösungen das entgegengesetzte Verhalten beobachtet: bei gesättigten und nahezu gesättigten Lösungen

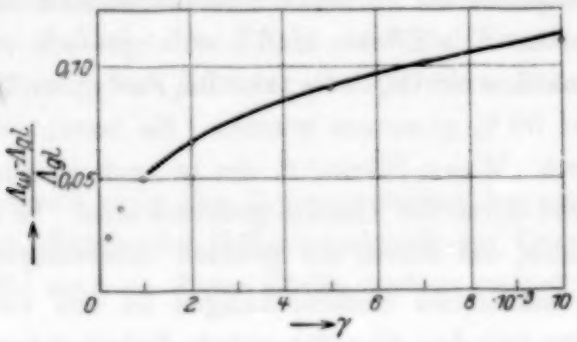
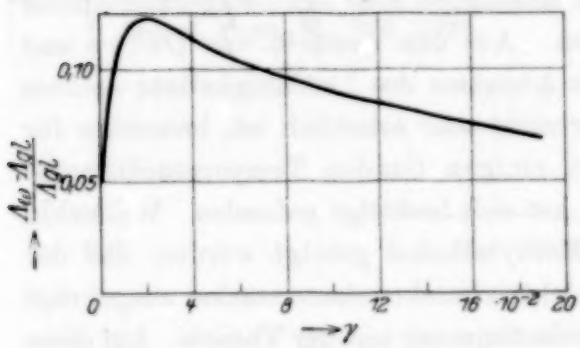


Fig. 1.



Fi

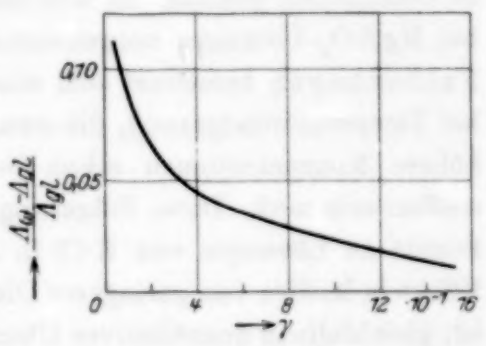


Fig. 3.

erreichte die Leitfähigkeitszunahme wieder wesentlich höhere Werte. Vielleicht ist die Erscheinung so zu deuten, daß die Dielektrizitätskonstante der Lösung hinreichend klein geworden sein könnte, da dann in Übereinstimmung mit der Theorie eine Zunahme des Effekts zu erwarten wäre. Eine Entscheidung darüber ließ sich bisher nicht treffen, da die Leitfähigkeiten dieser Lösungen so hoch sind, daß DK-Messungen auch mittels der Dekrementsmethode von Hellmann und Zahn nicht möglich sind.

Ein-dreiwertige und drei-einwertige Elektrolyte. Für die untersuchten Salze: $K_3Fe(Cy_6)_6$, $AlCl_3$ und $LaCl_3$ läßt die Theorie geringere Leitfähigkeitserhöhungen erwarten, etwa halb so groß wie bei den genannten zwei-zweiwertigen, was die Experimente bestätigten.

Elektrolyte mit noch höherwertigen Ionen. Es wurden weiterhin untersucht: K_4FeCy_6, $Al_2(SO_4)_3$, $Ba_3Fe(Cy_6)_2$, $Ca_3Fe(Cy_6)_2$, Ba_2FeCy_6 und Ca_2FeCy_6. Die Gleichung (1) wird hier noch viel weniger erfüllt als bei den zwei-zweiwertigen Elektrolyten, es wird aber auch die Leitfähigkeitserhöhung von der Theorie nicht mehr quantitativ vorausbestimmt; durchweg sind die berechneten Änderungen höher als die beobachteten. Wohl aber kann man auch hier noch von einer qualitativen Bestätigung der Theorie sprechen: die Reihenfolge der Salze wird hinsichtlich der Größe des Effekts richtig gegeben und die beobachteten Änderungen stimmen wenigstens bei geringen Konzentrationen angenähert mit den berechneten überein. Die Effekte sind hier, abgesehen von K_4FeCy_6, sehr beträchtlich, besonders bei Ca_2FeCy_6 und Ba_2FeCy_6, wo Leitfähigkeitserhöhungen von über 30 % gemessen wurden. Es besteht ein deutlicher Parallelismus mit dem „Wien-Effekt“ *, der ja auch in ähnlicher Weise wie der Frequenzeffekt durch die Theorie gedeutet wird. In beiden Fällen sind es dieselben Salze, bei denen die größten Änderungen stattfinden.

Außer den systematischen Untersuchungen an den vorstehend aufgeführten Elektrolyten wurden noch besondere Folgerungen der Theorie an Einzelfällen geprüft. So wurden Messungen über den Temperatureinfluß bei $MgSO_4$-Lösungen vorgenommen. Aus den Formeln von Debye und Falkenhagen berechnet sich eine Abnahme des Leitfähigkeitszuwachses bei Temperatursteigerung, die zwar nicht sehr erheblich ist, immerhin für höhere Konzentrationen schon bei einigen Graden Temperaturdifferenz meßbar sein muß. Diese Folgerung hat sich bestätigt gefunden. Weiterhin konnte an Lösungen von KCl in Methylalkohol gezeigt werden, daß der Effekt in Medien von geringerer Dielektrizitätskonstante stärker ausgeprägt ist, gleichfalls in quantitativer Übereinstimmung mit der Theorie. Auf diese Weise sind wahrscheinlich auch die sehr starken Effekte zu erklären, die an wässerigen $MgSO_4$-Lösungen mit Rohrzuckerzusatz** beobachtet wurden.

Einen besonders starken Effekt — $\Lambda_\infty : \Lambda_{Gl} \sim 1{,}5$ — zeigten Natriumoleatlösungen, was insofern auffallend ist, als es sich um ein ein-einwertiges Salz handelt. Da keine Angaben über die Grenzleitfähigkeit vorliegen, ist ein Vergleich mit der Theorie bisher nicht möglich. Jedenfalls ist der Umstand beachtenswert, daß es sich hier um Lösungen von kristallinem

* M. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 347, 1927 und **85**, 806, 1928.

** Den Hinweis auf den Einfluß von Zuckerzusatz verdanken wir einer brieflichen Mitteilung von Herrn M. Wien.

Charakter handelt, bei denen früher schon Hellmann und Zahn* eine sehr starke Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante nachgewiesen haben.

Zusammenfassend kann man die hier kurz skizzierten Messungen als eine recht gute Bestätigung der Theorie von Debye und Falkenhagen ansprechen. Sie liefern für die Leitfähigkeitsänderung auch noch in solchen Gebieten eine quantitative Übereinstimmung mit den Gleichungen der Theorie, wo letztere die Leitfähigkeiten selbst nicht mehr zu berechnen gestatten; über diese Gebiete quantitativer Bestätigung hinaus vermag die Theorie noch die relative Größe der Effekte bei verschiedenen typischen Elektrolyten richtig vorauszubestimmen. Hinsichtlich der Methode ist hervorzuheben, daß sie den Effekt auch in Konzentrationsgebieten zu messen erlaubt, die zur Zeit der theoretischen Behandlung noch unzugänglich sind.

Bei der Ausführung der Versuche haben Apparate Verwendung gefunden, die aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft stammen, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt werde.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1929.

* Ann. d. Phys. **81**, 752, 1926.

Demonstrationsversuche zur mikroskopischen Abbildung.

Von **C. Lakeman** und **J. Th. Groosmuller** in Amsterdam.

Mit 28 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1929.)

Es werden lichtstarke Demonstrationen beschrieben zur mikroskopischen Abbildung bei verschiedener Art der Beleuchtung und bei Strukturen verschiedener Größe. Es wird gezeigt, daß keine ähnliche Abbildung nahe der Grenze des Auflösungsvermögens besteht.

§ 1. Auf Anregung des weiland Herrn Prof. Dr. R. Sissingh haben wir versucht, einige Demonstrationen zur mikroskopischen Abbildung zusammenzustellen, welche es ermöglichen, die Erscheinungen für einen Kreis von ungefähr 200 Personen vorzuführen.

Das Prinzip der Anordnung, die wir benutzen, ist aus Fig. 1 ersichtlich. Ein paralleles Büschel Lichtstrahlen wird vom Objekt (Gitter R)

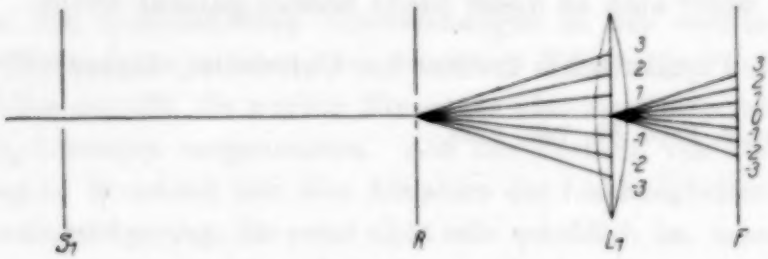


Fig. 1.

gebeugt, eine Anzahl der Beugungsmaxima $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ wird vom Objektiv aufgefangen und bildet in der hinteren Brennebene die Beugungsspektra verschiedener Ordnung. Hier ist es möglich, eine Anzahl von ihnen durch einen Spalt abzublenden, was mit einer Verkleinerung der Apertur des Objektivs übereinstimmt. Das Bild des Gitters, d. h. das Interferenzphänomen dieser Beugungsspektra, wird auf einer ebenen Tafel (Papier, auf eine Glasscheibe geklebt, Größe $40 \times 30\,\text{cm}^2$) aufgefangen, welche schräg zur Zentrierungsachse gestellt wird.

Fig. 2 und 3 geben die ganze Anordnung. Die Bogenlampe A wird gespeist mit 10 bis 15 Amp. Gleichstrom (+-Dochtkohle 8 mm Durchmesser; −-Dochtkohle 9 mm Durchmesser). Das Licht wird vom Kondensor C (IC Zeiss 7 cm Brennweite, 5 cm Durchmesser) parallel gemacht, durch den Spalt S_1 durchgelassen und auf das Gitter R geworfen. Als Projektionslinse dieses Gitters dient die Linse eines kleinen Icaprojektionsapparats (Brennweite $\pm$ 15 cm). Um die Spektra auf derselben Tafel zu

projizieren, benutzen wir ein schwaches Mikroskopobjektiv (Zeiss *aa* Brennweite 23,5 mm) auf Kippreiter. In der Brennebene der Icalinse (Bildebene des Spaltes S_1) befindet sich der Spalt S_2, der quer zur Zentrierungsachse verschoben werden kann. Die Entfernung Lampe — Projektionsschirm beträgt 3 m; Spalt S_1—Gitter $R = 60$ cm.

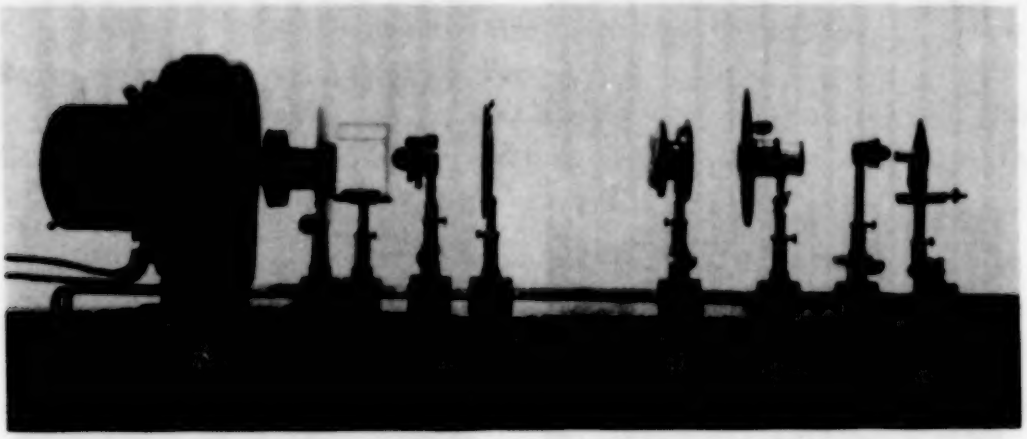


Fig. 2.

§ 2. Abbildung des Abbeschen Diffraktionsgitters. I. Das von uns benutzte Gitter ist eine Photographie eines gezeichneten Gitters (Gitterkonstante 0,3 bzw. 0,15 mm; Verhältnis der Breite der dunklen Striche zur Breite der hellen Striche 1 : 5 bzw. 1 : 2; Größe 3×4 cm²). Fig. 4 gibt die Abbildung, wenn alle Spektra durchgelassen werden

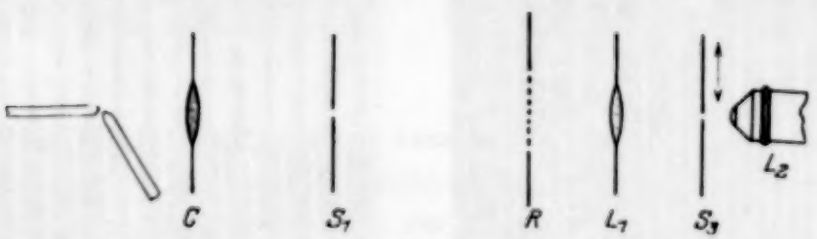


Fig. 3.

(zentrale Hellfeldbeleuchtung; grobes Gitter: Gitterkonstante $\geqslant \lambda/a$; a numerische Apertur der Projektionslinse). Die Abbildung ist eine Photographie des Bildes auf dem schräg stehenden Schirme.

II. Läßt man nur die Spektra $-1, 0, 1$ des groben Gitters durch, so bekommt man die Abbildung Fig. 5. Das feine Gitter ist nicht aufgelöst; zu beobachten ist auch die Änderung der Breiten der hellen und dunklen Linien des groben Gitters (zentrale Hellfeldbeleuchtung, Gitterkonstante des groben Gitters $= \lambda/a$; a numerische Apertur der abgeblendeten Projektionslinse).

III. Werden nur die Spektra 0, 1, 2 des groben Gitters durchgelassen, so wird die Abbildung ungefähr wie Fig. 4 (schiefe Hellfeldbeleuchtung; größere Auflösung bei schiefer Beleuchtung).

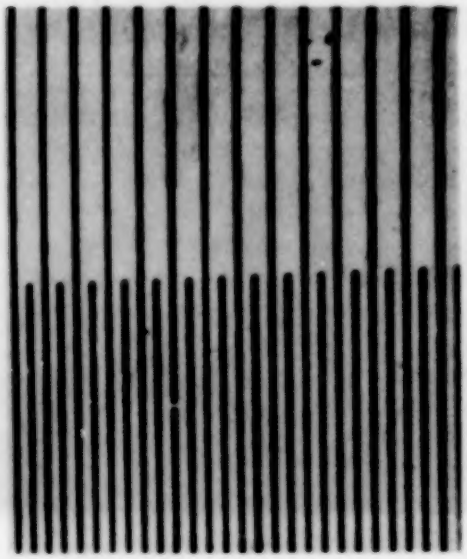


Fig. 4.

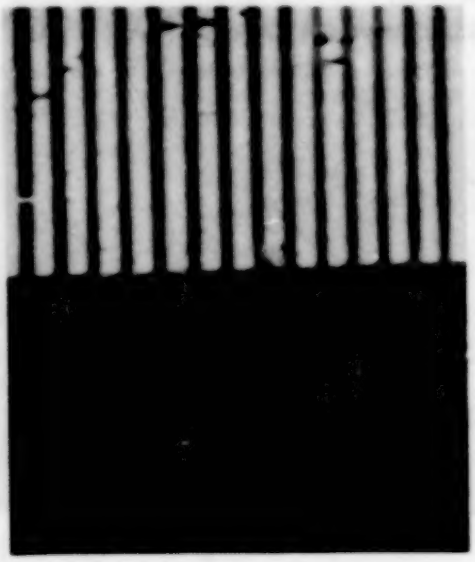


Fig. 5.

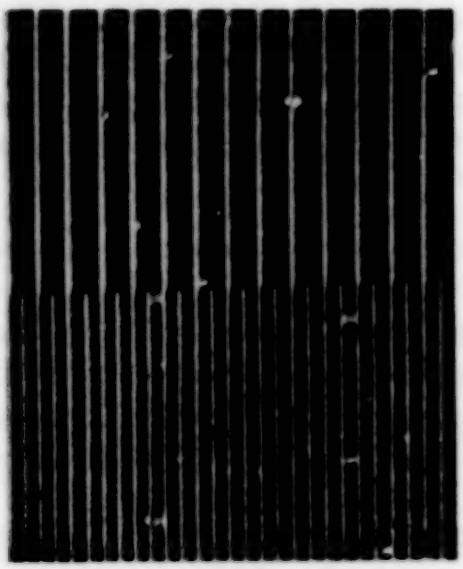


Fig. 6.

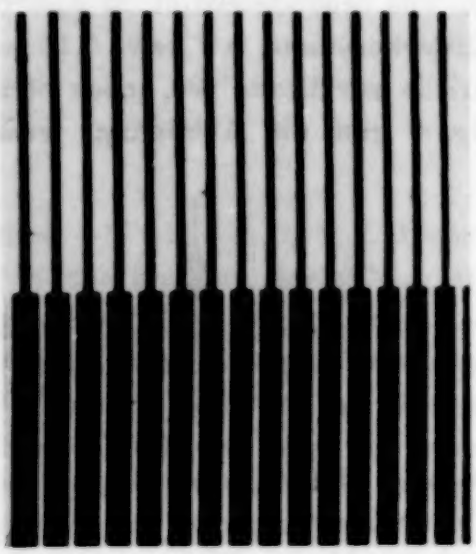


Fig. 7.

IV. Blendet man alle Spektra außer 0 ab, so ist keine Auflösung vorhanden (Gitterkonstante $< \lambda/2a$).

V. Man verschiebt den Spalt so weit, daß nur 1, 2, 3 ... durchgelassen werden. Man bekommt dann das Bild Fig. 6 (Dunkelfeldbeleuchtung).

§ 3. Um die Änderung des Bildes bestimmter Strukturen verschiedener Größe besser zu zeigen, nehmen wir ein sogenanntes reziprokes Gitter 1 : 3. Oben haben die hellen Striche eine Breite 3, die dunklen 1; in der unteren Hälfte ist das Verhältnis eben umgekehrt. Das Gitter ist eine Photographie eines gezeichneten Gitters (Gitterkonstante $\pm$ 0,3 mm, Größe $3 \times 4\,\text{cm}^2$). Wir wiederholen die Versuche von § 2.

I. Alle Spektra durchgelassen: Grobe Struktur, Gitterkonstante $\gg \lambda/a$. Man sieht die richtige Abbildung Fig. 7.

II. Die Spektra werden so weit abgeblendet, daß nur $-1, 0, 1$ das Bild formen (zentrale Hellfeldbeleuchtung; Gitterkonstante $= \lambda/a$). Es

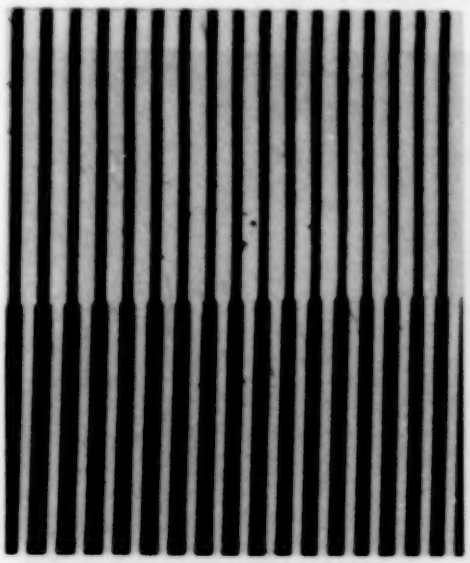


Fig. 8.

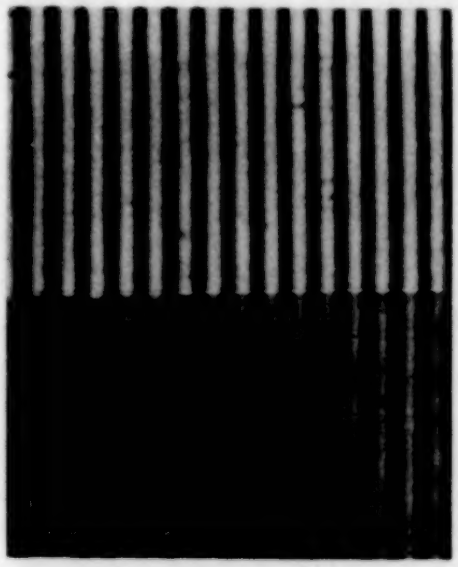


Fig. 9.

erscheint im Bilde genau dieselbe Anzahl Striche, aber die Breiten der hellen und dunklen Linien werden nicht richtig wiedergegeben. Messungen im mikroskopischen Präparat nahe der Grenze des Auflösungsvermögens geben wohl die richtige Anzahl Linien, aber nicht genau die Breiten wieder (Fig. 8).

III. Läßt man die Spektra 0, 1 durch (schiefe Hellfeldbeleuchtung und Struktur von der Größe $\lambda/2a$), so haben die hellen und dunklen Striche oben und unten genau die gleiche Breite (Fig. 9).

IV. Bei Dunkelfeldbeleuchtung (1, 2, 3) bekommt man ein Bild, wie in Fig. 10 wiedergegeben ist. Das Bild ist in diesem Falle nicht mehr gleichförmig mit dem Objekt, das wir projizieren.

V. Läßt man nur $-3, -2, -1, 1, 2, 3$ durch (symmetrische Dunkelfeldbeleuchtung, so erscheint das Bild von Fig. 11.

VI. Projizieren wir ein reziprokes Gitter 1 : 2, so bekommen wir ungefähr dieselben Fälle wie beim Gitter 1 : 3. Das Dunkelfeldbild 1, 2 liefert unten und oben gegeneinander verschobene Striche; 2, 3 durchgelassen, gibt keine Verschiebung (Einfluß der Schiefe der Beleuchtung und des toten Aperturbereichs).

Eben weil auch in letzter Zeit* Messungen im Gebiete des Auflösungsvermögens zu falschen Folgerungen führten, demonstrieren wir noch ein Gitter (Gitterkonstante 0, 3 mm), dessen helle Linien die Breite 1 haben, gegen 8 für die dunklen Striche. Fig. 12 zeigt das Bild, wenn alle Spektra durchgelassen werden (Gitterkonstante $\geqslant \lambda/a$). Das Dunkelfeldbild dieses Gitters (1, 2, 3 ...) sieht genau so aus.

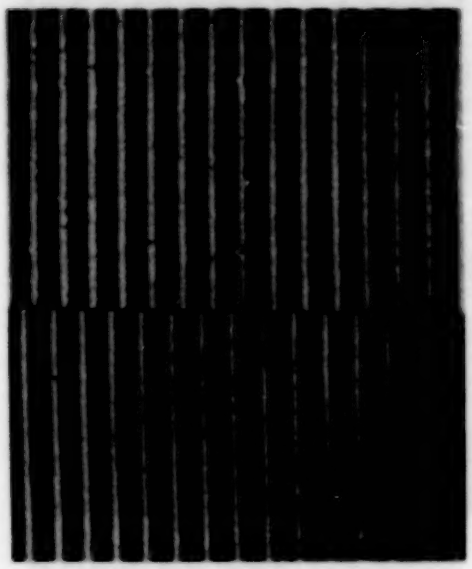


Fig. 10.

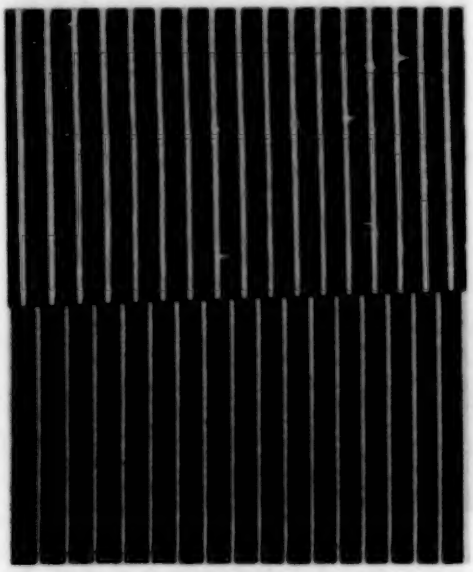


Fig. 11.

Werden alle Spektra, außer 0, 1, abgeblendet (schiefe Hellfeldbeleuchtung, Gitterkonstante $= \lambda/2a$), so sehen wir Fig. 13. Die hellen Striche sind jetzt breiter als die dunklen, aber die Anzahl ist genau dieselbe wie in Fig. 12.

In Fig. 14 finden wir das Bild eines Objekts, das wir erhalten haben, indem zwei Uhrfedern (jede 0,3 mm breit) in kurzer Entfernung voneinander über einen breiten Spalt gespannt worden sind. Fig. 14 zeigt das Bild, wenn die Entfernung der breiten hellen Spalte $\geqslant \lambda/a$; in Fig. 15 ist diese Entfernung ungefähr gleich dem Auflösungsvermögen. Der enge Spalt zwischen den Federn ist verschwunden, und die weißen Linien sind breiter als der dunkle Strich in der Mitte. Eine Messung

* H. Siedentopf, ZS. f. Phys. **50**, 297, 1928; H. Boas, ebenda **52**, 287, 1928.

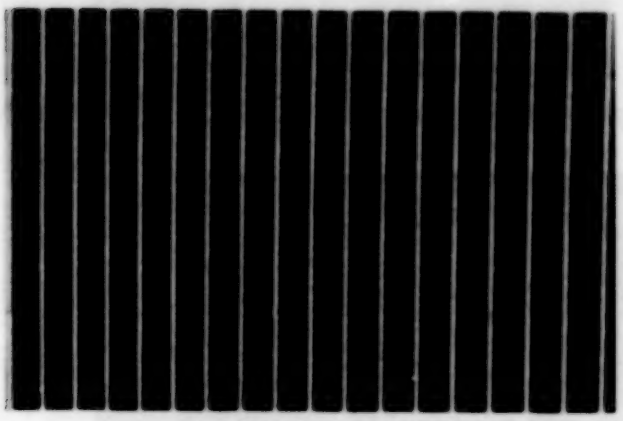


Fig. 12.

Fig. 14.

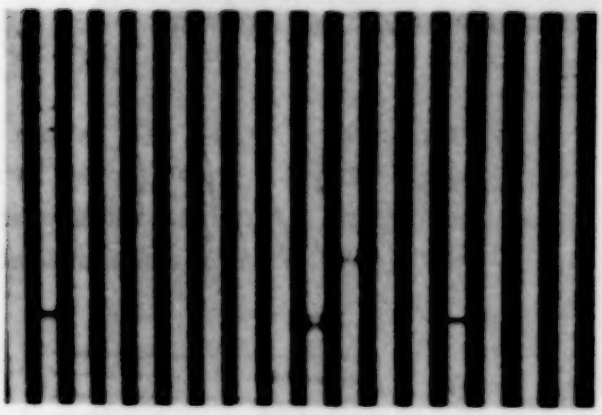


Fig. 13.

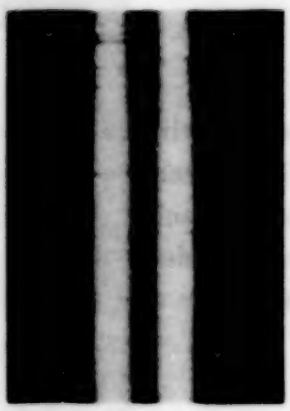


Fig. 15.

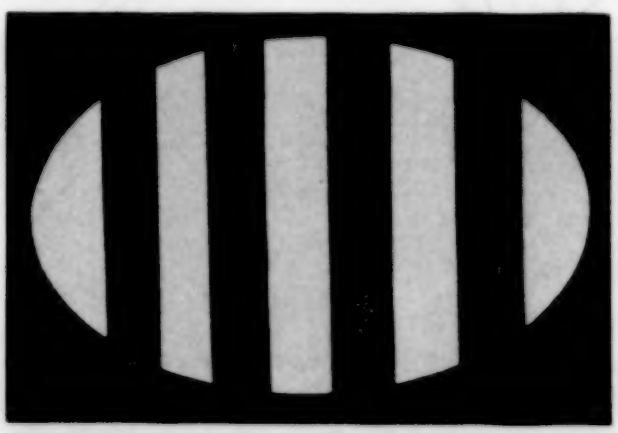


Fig. 16.

an diesem Bilde ist also nicht in Übereinstimmung mit den wirklichen Verhältnissen im Objekt.

§ 4. An sehr groben Strukturen läßt sich auch bequem zeigen, daß die Dunkelfeldbeleuchtung keine ähnliche Abbildung gibt. In Fig. 16

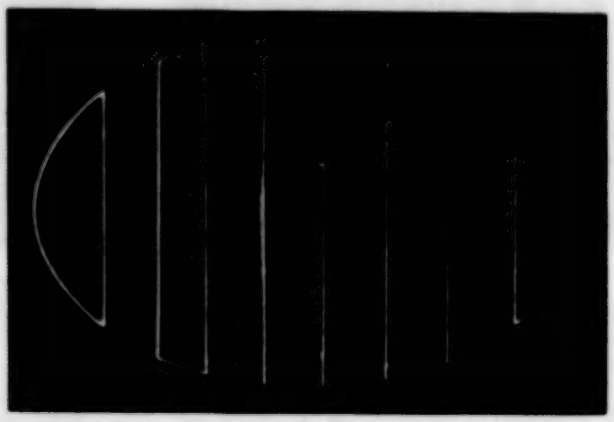


Fig. 17.

sehen wir das Bild eines groben Drahtgitters (Dicke der Drähte und Breite der Zwischenräume 1,5 mm), wenn man den Spalt S_3 (Fig. 3) sehr breit macht. Verschiebt man jetzt den Spalt quer zur Zentrierungsachse, so bekommt man das Bild Fig. 17, wo die Randbeugung die unähnliche Struktur zur Folge hat.

Fig. 18.

Fig. 19.

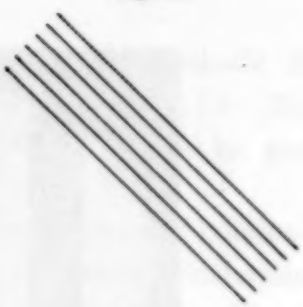


Fig. 20.

§ 5. Wir stellen jetzt statt des Spaltes S_1 eine kleine runde Öffnung und im Objektträger ein 90°-Kreuzgitter (Kupferdrahtgitter, Gitterkonstante $\pm$ 0,3 mm) auf. In der Brennebene der Projektionslinse bekommt man dann das Beugungsbild Fig. 18. Man macht den Spalt S_3 so eng, daß

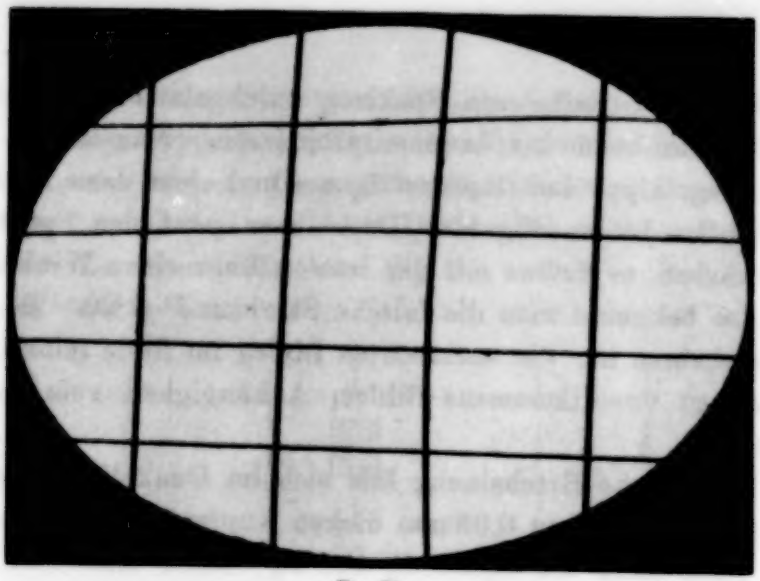


Fig. 21.

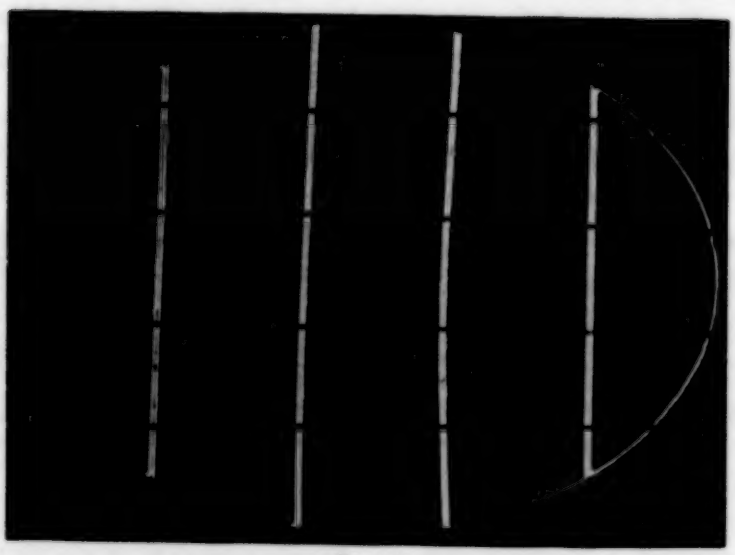


Fig. 22.

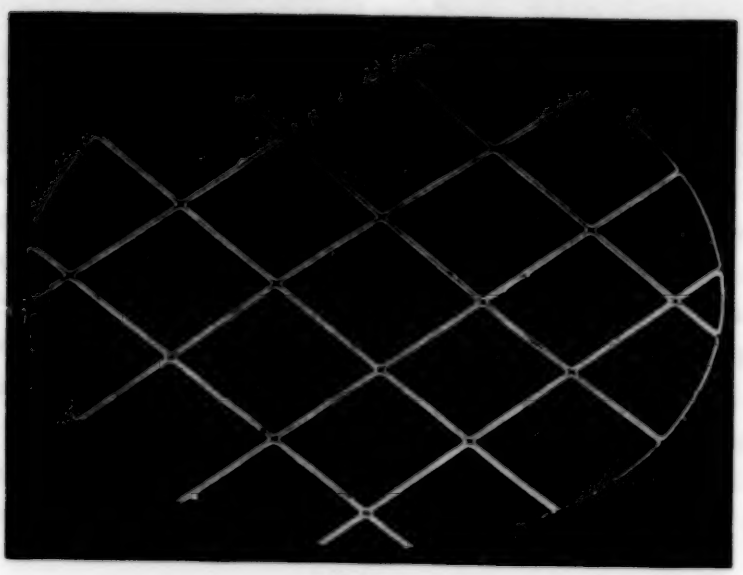


Fig. 23.

nur eine senkrechte Reihe von Spektren durchgelassen wird; mit dem Objektiv L_2 kann man das bequem projizieren. Nun nimmt man die Öffnung S_1 weg, kippt das Objektiv L_1 um und sieht dann im Bilde nur die wagerechten Linien Fig. 19. Dreht man jetzt den Spalt um eine wagerechte Achse, so daß er mit der letzten Lage einen Winkel von 45° einschließt, so bekommt man die falsche Struktur Fig. 20. Bei weiterer Drehung erscheinen nur die senkrechten Linien im Bilde (einseitige Hellfeldbeleuchtung; unvollkommene Bilder; Abhängigkeit vom Azimut der Beleuchtung).

§ 6. Die gleiche Erscheinung läßt sich im Dunkelfeld zeigen. Man nimmt ein Kreuzgitter von 0,05 mm dicken Kupferdrähten (Drähte wagerecht und senkrecht), die Spalte S_1 und S_2 stehen senkrecht. Ist der Spalt weit geöffnet, so wird das Gitter abgebildet wie in Fig. 21. Wird S_2 zunächst verschoben, so bekommt man das einseitige Dunkelfeldbild Fig. 22. Dreht man das Gitter um die Zentrierungsachse, so werden beide Systeme abgebildet (Fig. 23).

Allseitige Dunkelfeldbeleuchtung wird in folgender Weise erreicht: Im Stativ des Kondensors befindet sich ein Irisdiaphragma; das Bild dieser Öffnung liegt ungefähr an der Stelle des Bildes der Beugungsspektra. Man stellt hier eine kleine Glasscheibe auf, auf welche runde schwarze Papierscheibchen verschiedener Größe geklebt sind. Das Bild der Öffnung im Diaphragma kann man leicht mit einem dieser Scheibchen zusammenfallen lassen, indem man die Irisblende vergrößert oder verkleinert. Das Feld auf dem Projektionsschirm ist dann dunkel, und man sieht die Drähte des Gitters hell auf dunklem Hintergrund. Wenn man das Gitter dreht, so bleiben die beiden Drahtsysteme immer gleich hell sichtbar.

Sehr schön lassen sich mit dieser Anordnung kleine Kontraste sichtbar machen, indem man eine gewöhnliche Fensterglasscheibe statt des Gitters in den Objekthalter stellt, oder eine Küvette mit Wasser, in welche man kleine Kristalle von Natriumthiosulfat hineinwirft.

§ 7. Mit der Anordnung von Fig. 24 läßt sich sehr bequem die Moirébildung zeigen. Statt der Icalinse nehmen wir ein Fernrohrobjektiv und benutzen das Mikroskopobjektiv L_2, um das von der Fernrohrlinse verkleinerte Bild des Gitters wieder vergrößert auf dem Projektionsschirm zu erhalten. G ist ein Kreuzgitter von 36 Kupferdrähten von 0,1 mm Dicke auf 28 mm; die Drähte sind senkrecht und wagerecht ausgespannt. R ist ein einfaches senkrechtes Gitter von 80 Drähten von 0,3 mm Dicke auf 40 mm. Die Drähte sind also dicker als die Zwischenräume. Dies

Gitter wird jetzt hin und her geschoben, und das Bild des Kreuzgitters zeigt die einfache, doppelte, dreifache Anzahl senkrechter Linien.

Nimmt man jetzt ein Kreuzgitter von dickeren Drähten (ungefähr 16 Drähte auf 1 cm) und stellt die Drähte des Gitters R schief, so bekommt man die Moirébilder der Fig. 25 und 26. Die ursprüngliche Struktur ist verschwunden.

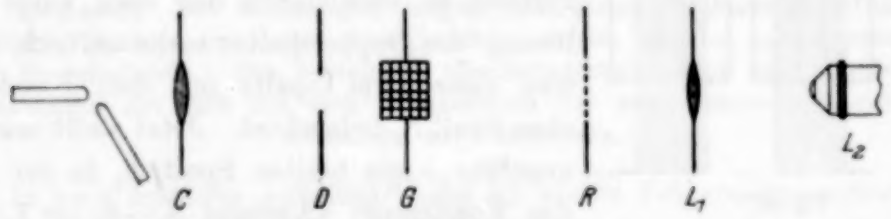


Fig. 24.

§ 8. Mit der Anordnung von Fig. 3 kann man zeigen, daß nur kohärente Teile der Beugungsspektra miteinander interferieren.

S_1 ist der Beleuchtungsspalt, so breit wie möglich; R ein Gitter. Den Spalt S_3 machen wir so eng, daß nur das zentrale Hauptmaximum

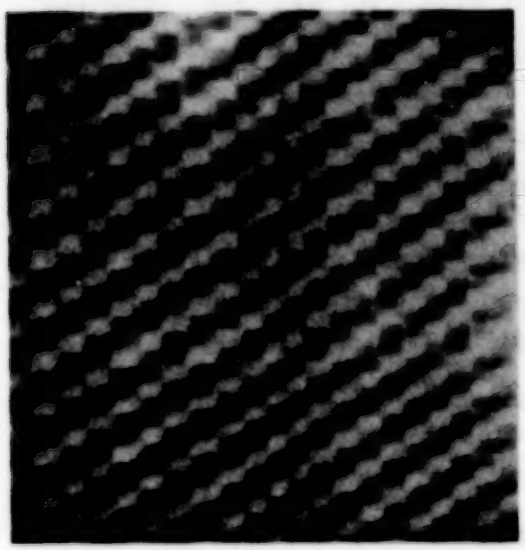


Fig. 25.

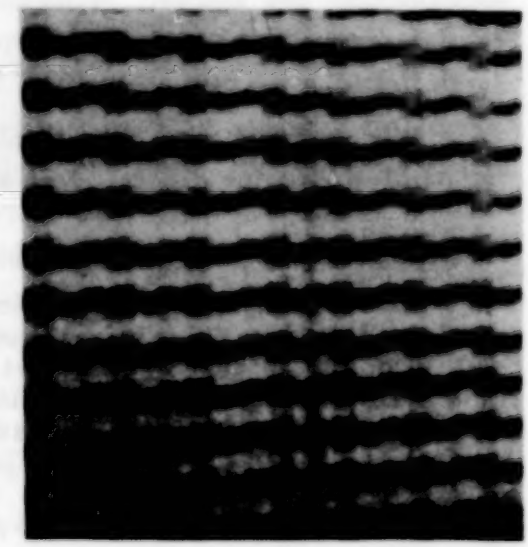


Fig. 26.

durchgelassen wird. Man spürt keine Struktur. Wird jetzt der Spalt S_3 seitlich verschoben, so wird (Fig. 27) die rechte Hälfte des nullten Maximums und die linke Hälfte des ersten Maximums durchgelassen. Diese sind inkohärent, man sieht auch jetzt keine Struktur.

§ 9. Eine schöne Folgerung der Theorie läßt sich mit der Anordnung von Fig. 28 zeigen, leider der Lichtschwäche wegen nur für einen

kleineren Kreis. Mit der Icalinse L_1 und dem Mikroskopobjektiv $a\,a\,L_2$ wird ein Bild des Doppelspaltes S_2 auf dem Projektionsschirm erzeugt.

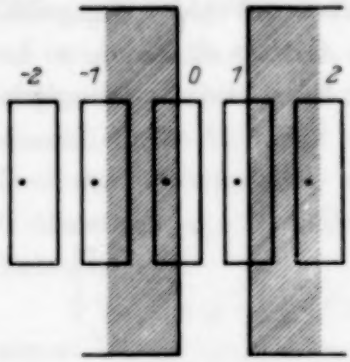


Fig. 27.

Dieser Doppelspalt wird erhalten, indem man einen Kupferdraht von 0,05 mm Dicke über einen etwas breiteren Spalt spannt. Mit dem Spalt S_3 wird die Apertur des Projektionssystems so verkleinert, daß eben keine Auflösung des Doppelspaltes mehr auftritt, wenn man diese zwei Spalte mit dem Kondensor ohne Spalt S_1 beleuchtet. Jetzt stellt man den ungefähr 3 mm breiten Spalt S_1 in der Nähe des Kondensors (Abstand $S_1 - S_3 = 1{,}50$ m) auf und bewegt ihn quer zur Zentrierungsachse. Man erkennt dann sehr deutlich eine periodische Auflösung im Bilde.

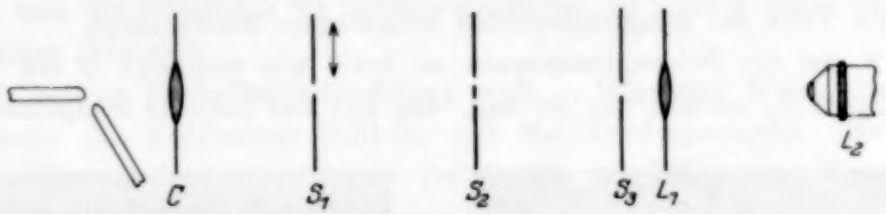


Fig. 28.

Wir möchten gern Herrn Prof. Dr. P. Zeeman und Herrn Prof. Dr. H. Siedentopf für das Interesse an unseren Versuchen danken.

Wichtigste Literatur.

H. Siedentopf, ZS. f. wiss. Mikrosk. **24**, **25**, **29**, **32**; ZS. f. Phys. **50**, 297, 1928. — M. Berek, ZS. f. wiss. Mikrosk. **41**, 1, 1924; ZS. f. Phys. **36**, 675; **37**, 387, 1926; **40**, 420, 1927. — C. Pulfrich, ZS. f. wiss. Mikrosk. **38**, 264, 1922. — A. Winkelmann, Ann. d. Phys. **19**, 416, 1906. — U. Behn und W. Heuse, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 283, 1906. — Müller-Pouillets Lehrb. d. Phys., 11. Aufl., Optik I. — E. Abbe, O. Lummer und Fr. Reiche, Die Bildentstehung im Mikroskop. — Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, Bd. XVIII. — C. Lakeman und J. Th. Groosmuller, Physica 8, 199, 305, 1928; ZS. f. Phys. **53**, 574, 1929.

Amsterdam, Natuurkundig Laboratorium der Universiteit.

Über den Verlauf der α-Umwandlung.

Von **D. Enskog** in Gävle (Schweden).

(Eingegangen am 14. Januar 1929.)

Es wird die Annahme weiter verfolgt, daß die α-Strahlung durch einen Quantensprung des α-Teilchens bedingt wird, welcher die Magnetonenzahl desselben von 2 auf 1 herabsetzt. Die Rechnungen zeigen, daß dieser Quantensprung bei den schnellsten Strahlen nur unter Energiezufuhr eintritt, bei den langsameren aber unter Energieabgabe. Das berechnete Geschwindigkeitsgebiet der Strahlen der erstgenannten Art fällt mit dem beobachteten der sogenannten weitreichenden α-Strahlen nahe zusammen.

In zwei früheren Arbeiten* habe ich einige Folgerungen untersucht, die sich aus der Annahme ergeben, daß die Atomkerne und deren Bestandteile magnetische Momente tragen. Es ließen sich die beobachteten Geschwindigkeiten der α-Strahlen mit großer Genauigkeit aus der Voraussetzung berechnen, daß das magnetische Moment des α-Teilchens beim Zerfall gleich einem Bohrschen Magneton ist. Dagegen scheinen die Packungseffekte beim Aufbau der zusammengesetzten Kerne darauf hinzuweisen, daß das α-Teilchen im normalen Zustand ein magnetisches Moment von zwei Bohrschen Magnetonen besitzt. Die Zusammenstellung dieser beiden Ergebnisse führt zu der Auffassung, daß der α-Zerfall durch einen Quantensprung des α-Teilchens eingeleitet wird, wodurch die Magnetonenzahl desselben von 2 auf 1 herabgesetzt wird. Im folgenden wollen wir diese Annahme etwas näher untersuchen.

Wir betrachten ein α-Teilchen, das sich ganz außerhalb eines Restkerns mit der Atomnummer z und der Magnetonenzahl s bewegt. Man erhält den Halbmesser der stabilen Bahn und die Bahnenergie, wenn man das Minimum der Funktion

$$W(r) = \frac{1}{2Mr^2}\left(p + \frac{x e \mu}{c r}\right)^2 + \frac{2 z e^2}{r} - \frac{2 s \mu^2}{r^3} \qquad (1)$$

aufsucht. Es ist hier e das elektrische Elementarquantum, μ das Bohrsche Magneton, c die Lichtgeschwindigkeit, M die reduzierte Masse der beiden Körper, p das Impulsmoment der Bewegung, r der variable Abstand zwischen den Mittelpunkten und ferner

$$x = 2z - 2s. \qquad (2)$$

Die Extremalwerte von $W(r)$ stimmen mit denjenigen der Bahnenergie überein.

---

* ZS. f. Phys. **45**, 852—868, 1927; **52**, 203—220, 1928.

Ist k die azimutale Quantenzahl, α die Feinstrukturkonstante,

$$\varrho^{(2)} = \frac{e^2}{m c^2} = 2{,}81 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}, \tag{3}$$

$$t = \frac{x}{2} \cdot \frac{\varrho^{(2)}}{r}, \tag{4}$$

$$a = \frac{2 M s}{m x} - 2 k, \tag{5}$$

$$\varphi(t) = t^4 - a t^3 + k^2 t^2 + 2 \frac{M}{m} \alpha^2 x z t, \tag{6}$$

so wird *

$$W(r) = \frac{2 m^2 c^2}{M \alpha^2 x^2} \cdot \varphi(t). \tag{7}$$

Da in diesem Falle $4 k^2$ gegen a^2 klein ist, so ergeben sich die größte mögliche Bindungsenergie und die entsprechenden Werte von t und z bzw. für gegebenes z von t und s aus den Gleichungen

$$t = \frac{a}{2},$$

$$\frac{M}{m} \alpha^2 x z = \frac{a^3}{8},$$

$$\varphi_{\max} = \frac{a}{2} \cdot \frac{M}{m} \alpha^2 x z.$$

Hieraus und aus (4), (5) und (7) ergibt sich

$$t = \sqrt[3]{\frac{M}{m} \alpha^2 x z}, \tag{8}$$

$$r = \frac{\varrho^{(2)}}{2} \sqrt[3]{\frac{m x^2}{M \alpha^2 z}}, \tag{9}$$

$$s - \frac{m}{M} \cdot k x = x \sqrt[3]{\frac{m^2}{M^2} \cdot \alpha^2 x z}, \tag{10}$$

$$W_{\max} = 2 m c^2 \cdot \sqrt[3]{\frac{M \alpha^2 z^4}{m x^2}}. \tag{11}$$

Spezialisiert man diese Werte auf den Fall $x = z$, so erhält man die Resultate, die in meiner ersten Abhandlung ** unter der Voraussetzung abgeleitet worden sind, daß die Magnetonenzahl des α-Teilchens gleich 1 sei. Verglichen mit diesen früheren Resultaten wird die obere Grenze

* Siehe D. Enskog, ZS. f. Phys. **52**, 211—212, 1928.

** ZS. f. Phys. **45**, 867, 1927.

von r etwa um den Faktor $\sqrt[3]{4}$, die untere Grenze der Magnetonenzahl s des Restkerns etwa um den Faktor $\sqrt[3]{2}$ vergrößert. W_{max} wird etwa $\sqrt[3]{4}$ mal kleiner, aber steht jetzt in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der Zerfallsenergie *.

Setzt man in das letzte Glied von (2) als angenäherten Wert $s = 0{,}4$ ein, so ergibt sich aus (10) für $z = 81$ und $k = 1$: $s_{min} = 0{,}405$; für $z = 80$, $k = 1$: $s_{min} = 0{,}397$. Die Geschwindigkeit der weitestreichenden α-Strahlen von ThC + C′ läßt sich aus $s\ (= 2\,y) = 0{,}4$, $k = 1$ berechnen **. Nach unserem neuen Resultat kann eine durch diese Konstanten charakterisierte Bindung wohl bei einem Bleiisotop ($z = 80$), nicht aber bei einem Wismutisotop, z. B. bei ThC ($z = 81$) vorkommen. Schon bei der früheren Berechnung war es mir aufgefallen, daß man vielleicht aus $z = 80$ einen besseren Wert der Geschwindigkeit dieser Strahlen erhielte. Vorläufig kann man aber hierüber nichts bestimmtes sagen, denn eine in unseren Formeln nicht berücksichtigte elektrische Polarisation würde auf die Bindungsmöglichkeiten und auf die Reichweite der Strahlen dieselbe Wirkung haben wie eine Vergrößerung von s oder eine Verkleinerung von z. Immerhin liegt die größte bei α-Strahlen beobachtete Geschwindigkeit *** dicht an der Grenze der nach unserer Theorie überhaupt möglichen.

Als Radius der Grenzbahn ergibt sich aus (9) für $z = 80$: $r = 1{,}32 \cdot 10^{-12}$ cm. Der Halbmesser der zu $z = 80$, $s = 0{,}4$, $k = 1$ gehörigen stabilen Bahn wird $1{,}22 \cdot 10^{-12}$ cm.

Wenn die Magnetonenzahl des α-Teilchens von 2 auf 1 herabgesetzt wird, so ändert sich die Bewegung desselben um den Restkern. Zu der neuen Bewegung gehört die $W(r)$ entsprechende Funktion

$$W_1(r) = \frac{1}{2Mr^2}\left(p + \frac{x_1 e\mu}{cr}\right)^2 + \frac{2ze^2}{r} - \frac{s\mu^2}{r^3} \qquad (12)$$

mit

$$x_1 = z - 2s, \qquad (13)$$

wenn man annimmt, daß der Quantensprung das Impulsmoment p nicht beeinflußt. Nimmt man außerdem an, daß sich der Quantensprung augen-

* Zusatz bei der Korrektur. Man findet für ThC′: $W_{max} = 14{,}0 \cdot 10^{-6}$ Erg. Die Geschwindigkeit der normalen α-Strahlen von ThC′ entspricht aber einer Zerfallsenergie von $14{,}23 \cdot 10^{-6}$ Erg und kann folglich nicht aus einer Magnetonenzahl 2 des α-Teilchens berechnet werden. Dies gilt in verstärktem Maße für die weitreichenden α-Strahlen.

** ZS. f. Phys. **52**, 209, 1928.

*** Wir sehen dabei von den anderweitig nicht bestätigten Angaben bei Bates und Rogers, Proc. Roy. Soc. **105**, 97, 360, 1924, ab.

blicklich vollzieht und daß er dem α-Teilchen keine radiale Bewegung erteilt, so wird die neue Bahnenergie durch $W_1(r)$ (12) gegeben, wo r gleich dem Halbmesser der früheren stabilen Bahn ist. Die notwendige Energiezufuhr wird

$$\Delta W = W_1(r) - W(r) = \frac{x_1 - x}{M r^2} \cdot \frac{p e \mu}{c r} + \frac{x_1^2 - x^2}{2 M r^2} \cdot \frac{e^2 \mu^2}{c^2 r^2} + \frac{s \mu^2}{r^3}$$

oder nach (2) und (13), und da

$$p = k \cdot \frac{h}{2\pi},$$

$$\mu = \frac{e h}{4 \pi m c}$$

ist (h Plancksche Konstante, m Ruhmasse des Elektrons):

$$\Delta W = \frac{\mu^2}{r^3}\left\{s - 2\frac{m}{M} \cdot k z - z(3z - 4s) \cdot \frac{e^2}{2 M c^2 r}\right\}$$

$$= \frac{\mu^2}{r^3}\left\{s - 2\frac{m}{M} \cdot k z - z(3z - 4s) \cdot \frac{m \varrho^{(2)}}{2 M r}\right\}, \qquad (14)$$

welchen Ausdruck man nach (4) auch in der Form

$$\Delta W = \frac{\mu^2}{r^3}\left\{s - 2\frac{m}{M} \cdot k z - \frac{z(3z - 4s)\, m}{M x} \cdot t\right\} \qquad (15)$$

schreiben kann. Wenn r groß ist, wird nach (14) die berechnete Energiezufuhr positiv. Dies trifft, wie man leicht findet, in dem oben behandelten Falle und im allgemeinen für kleine s zu. Wenn s einen gewissen Wert überschreitet, geschieht der Quantensprung unter Energieabgabe. Wir sehen dabei von den Energieumsetzungen innerhalb des α-Teilchens (und innerhalb des Restkerns) ab. Um den Wert s_0 von s zu erhalten, der die beiden Gebiete voneinander abgrenzt, setzen wir

$$s - 2\frac{m}{M} \cdot k z - \frac{z(3z - 4s)\, m}{M x} \cdot t = 0,$$

oder nach (2), wenn wir unter Verzicht auf größere Genauigkeit s/z neben 1 vernachlässigen

$$s - 2\frac{m}{M} \cdot k z - \frac{3 m z}{2 M} \cdot t = 0.$$

Daraus folgt, wenn $s' \leqq s - 2\frac{m}{M} \cdot k z$:

$$t = \frac{2 M s'}{3 m z}$$

und aus (5)

$$a = \frac{M s'}{m z} = \frac{3}{2} t.$$

Nun ist t eine Wurzel der Gleichung $\varphi'(t) = 0$ oder, da das Glied $2k^2t$ vernachlässigt werden kann, der Gleichung

$$4t^3 - 3at^2 + 4\frac{M}{m}\alpha^2 z^2 = 0.$$

Folglich ist

$$t = 2\sqrt[3]{\frac{M}{m}\alpha^2 z^2},$$

$$s_0 - 2\frac{m}{M}\cdot kz = 3z\sqrt[3]{\frac{m^2}{M^2}\cdot\alpha^2 z^2}. \qquad (16)$$

Für $z = 82$ und $k = -1$ ergibt sich daraus $s_0 = 0{,}446$. Die Geschwindigkeit der α-Strahlen des Th C′ (Reichweite 8,6 cm) konnte aus $k = -1$, $s = 0{,}5$ berechnet werden. Da 0,5 beträchtlich größer als unser s_0 ist, so schließen wir, daß der Quantensprung dieser α-Teilchen mit einer Energieabgabe verbunden ist und folglich spontan geschehen kann. Ähnliches wird für alle langsamen α-Strahlen gelten.

Für $z = 82$ und $k = +1$ ergibt sich aus (16) $s_0 = 0{,}491$. Die Geschwindigkeit der langsamsten der sogenannten weitreichenden α-Strahlen von Th C + C′ (Reichweite 9,5 cm) konnte aus $k = +1$, $s = 0{,}5$ richtig berechnet werden. Auch hier würde folglich der Quantensprung des α-Teilchens mit einer Energieabgabe verbunden sein. Es ist aber zu bemerken, daß $s = 0{,}5$ hier in der unmittelbaren Nähe von s_0 liegt, und ferner, daß die Energieumsetzungen innerhalb des α-Teilchens nicht berücksichtigt worden sind. Wird die innere Energie des α-Teilchens durch den Quantensprung vergrößert, was von vornherein wohl das wahrscheinlichste ist, so wird sich die wahre Grenze zwischen den von uns unterschiedenen Gebieten nach größeren s_0-Werten verschieben, und es ist daher sehr wohl möglich oder sogar wahrscheinlich, daß der Quantensprung des α-Teilchens in diesem Falle nur durch äußere Energiezufuhr bewirkt werden kann. Das berechnete Geschwindigkeitsgebiet der α-Strahlen dieser Art wird jedenfalls mit dem beobachteten der sogenannten weitreichenden α-Strahlen nahe zusammenfallen.

Aus theoretischem Grunde kann man folglich bezüglich der Häufigkeit des Vorkommens eine ebensolche Anomalie dieser Strahlen erwarten, wie diejenige, die beobachtet worden ist. Es liegt gewiß nahe, hierin eine Bestätigung unserer früheren Resultate zu sehen.

Die genannte Anomalie ist sehr ausgesprochen. Nach der Geiger-Nutallschen Beziehung würde die den Strahlen von 9,5 cm Reichweite entsprechende Zerfallskonstante gegen 300 mal größer sein als diejenige

der „normalen“ α-Strahlung von Th C'. Nach den Angaben von Meitner und Freitag kommen aber auf 10^6 Teilchen der letzteren Art nur 70 der ersteren. Von vornherein scheint es daher das natürlichste zu sein, sehr kurzlebige und in äußerst kleinen Mengen vorkommende Abzweigungsprodukte anzunehmen, die unter Aussendung der schnelleren α-Strahlen zerfallen. Die Existenz und die Entstehung dieser Substanzen ist aber nicht beobachtet worden, und vermutlich wird es nicht leicht sein, sie unter die möglichen einzuordnen. Daß die Bedingungen für die Aussendung der schnelleren Strahlen ganz andere sind als für die Aussendung der langsameren ist ein unerwartetes Ergebnis der Theorie.

Nehmen wir $z = 80$, $s = 0{,}4$, $k = 1$ an, was einer Reichweite von 11,5 cm entspricht, so ergibt sich $a = 34{,}16$, $2\frac{M}{m}\alpha^2 x z = 9740$, und man findet, daß die Funktion $\varphi(t)$ (6) für $t = 18{,}39$ ihren Minimumwert annimmt. Der Halbmesser der stabilen Bahn wird $1{,}22 \cdot 10^{-12}$ cm, und aus (15) ergibt sich $\Delta W = 3{,}4 \cdot 10^{-6}$ Erg. Ist v die Geschwindigkeit des α-Teilchens in der stabilen Bahn, so erhält man $\frac{v^2}{c^2} = 0{,}0073$.

Für $z = 82$, $s = 0{,}5$, $k = 1$, der Reichweite 9,5 cm entsprechend, wird $a = 42{,}14$, $t = 28{,}42$, $r = 8{,}1 \cdot 10^{-13}$ cm, $\Delta W = -1{,}2 \cdot 10^{-6}$ Erg, $\frac{v^2}{c^2} = 0{,}038$. Der Wert von ΔW wird als Differenz zweier Glieder erhalten, von denen ΔW nur 1,5 % ausmacht. Der Wert ist mithin schon aus diesem Grunde unsicher. Dazu kommt der große Wert von $\frac{v^2}{c^2}$, demzufolge die Relativitätseffekte beträchtlich werden, und endlich kann es kaum erwartet werden, daß der Energieausdruck (1) im übrigen seine Geltung für so kleines r behält.

Man kann fragen, was nach dem Quantensprung mit dem α-Teilchen geschieht. Die Bewegung desselben wird jetzt durch die Funktion $W_1(r)$ (12) bestimmt. Die erhaltenen Zahlenwerte zeigen, daß es sich am Anfang der neuen Bewegung in einem Punkte der $W_1(r)$-Kurve befindet, der innerhalb des Maximums liegt. Der dem Minimumpunkt dieser Kurve entsprechende r-Wert ist offenbar kleiner als der Radius des Restkerns. Es muß daher das α-Teilchen auf den Restkern stürzen, und es liegt nahe anzunehmen, daß es mitunter bei solchen „Zusammenstößen“ einen so großen Impuls in radialer Richtung erhalten kann, daß ein Zerfall eintritt. Es ist für unsere Auffassung natürlich nicht wesentlich, daß unsere oben gemachten Annahmen im einzelnen zutreffen.

Der α-Zerfall wäre hiernach kein Elementarprozeß, sondern könnte als eine Kombination zweier aufeinanderfolgenden einfacheren Prozesse aufgefaßt werden. Es scheint die Möglichkeit vorzuliegen, daß hierin die Erklärung der von Jacobsen* gefundenen Form der Zerfallskurve von RaC' zu suchen ist. Diese Zerfallskurve wird von Jacobsen durch die Annahme gedeutet, daß eine γ-Strahlung der α-Strahlung vorangehen muß. Bei den stabileren Substanzen ist es wohl das natürlichste, anzunehmen, daß schon der normale Atomkern irgend ein (oder einige) α-Teilchen in dem niedrigeren magnetischen Zustand enthält, und daß der Quantensprung kurz nach einem vorhergehenden Zerfall eingetreten ist. Diese Annahme scheint sich auch gut mit der Meitnerschen These zu vereinigen, daß die γ-Strahlen nach dem Zerfall emittiert werden**.

Auf die Frage, woher die zur Aussendung der weitreichenden α-Strahlen nötige Energie stammt, soll nicht eingegangen werden, obwohl einige Vermutungen naheliegen.

Januar 1929.

---

* J. C. Jacobsen, Nature **120**, 874, 1927.

** Vgl. über den Stand dieser Frage: Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik **15**, 51—54, Leipzig 1928.

Ursprung der weichen Röntgenstrahlen bei den leichteren Elementen.

Von **B. B. Ray** in Kalkutta und **R. C. Mazumdar** in Allahabad*.

(Eingegangen am 24. Dezember 1928.)

Unter der Annahme, daß ein Atom zwei Elektronen aus dem gleichen oder verschiedenen Energieniveaus verliert, ist es möglich, daß neben den gewöhnlichen Strahlungsarten eine neue Strahlung auftritt, die durch den gleichzeitigen Sprung der die Leerstellen auffüllenden Elektronen verursacht wird, wobei die Summe der den einzelnen Sprüngen entsprechenden Energien als monochromatische Strahlung ausgesandt wird. Das Entstehen eines kritischen Potentials für die Erregung von Röntgenstrahlen im Gebiet von 40 bis 200 Volt wird für die Elemente Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer erklärt. Ferner wird gezeigt, daß die Werte der kritischen Potentiale der Elemente Mangan und Chrom ebenso behandelt werden können.

Einleitung. Vor kurzem haben wir in einer Zuschrift an „Nature" darauf hingewiesen, daß sich die große Anzahl kritischer Potentiale im weichen Röntgenstrahlgebiet (weit mehr, als was man nach dem einfachen Bohrschen Atommodell erwarten sollte), die in verschiedenen Laboratorien an den leichten Elementen beobachtet worden sind, mit Hilfe der Annahme leicht erklären läßt, ein Atom, das zwei Elektronen von demselben oder verschiedenen Energieniveaus verliert, könne eine Strahlung aussenden, die dem gleichzeitigen Sprung der beiden, diese Leerstellen auffüllenden Elektronen entspricht. Die Frequenz der so ausgesandten Strahlung ist gleich der Summe der den einzelnen Sprüngen entsprechenden Frequenzen; oder mit anderen Worten, die beiden Elektronen können gleichzeitig ihre Energien im Atom ändern und ihre Energieänderung zu einer gemeinsamen monochromatischen Ausstrahlung vereinen. Dieser Gedanke wurde erfolgreich zur Erklärung der verschiedenen kritischen Potentiale vom Eisen bis zum Kupfer herangezogen. Ehe wir an die Untersuchung der von uns beobachteten Werte gehen, bringen wir eine kurze Besprechung der Versuchsanordnung und einige Erklärungsversuche verschiedener Forscher**.

---

* Wir benutzen die Gelegenheit, Herrn Prof. Sommerfeld für die vielen Anregungen während seines kurzen Aufenthalts in Kalkutta zu danken. Mit ihrer Hilfe sind wir zu den Schlüssen dieser Arbeit gekommen.

** Ch. H. Thomas, Phys. Rev. **26**, 739, 1925; K. T. Compton und Ch. H. Thomas, ebenda **28**, 601, 1926; G. K. Rollefson, ebenda **23**, 35, 1924; E. H. Kurth, ebenda **18**, 461, 1921; U. Andrewes, A. C. Davies und F. Horton, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 649, 1928; A. C. Davies und F. Horton, Phil. Mag. **2**, 1253,

Versuchsanordnung und vorgeschlagene Erklärungen. Die Wichtigkeit dieser Versuche ist darin begründet, daß dies bisher die einzige Methode ist, die Energieniveaus der äußeren Atomschalen aufzufinden und damit auch indirekt den Zwischenraum zwischen den weichsten Röntgenstrahlen (wie sie Siegbahn mit der Kristallmethode fand) und den kürzesten ultravioletten Strahlen (wie Millikan sie mit dem Vakuumspektrograph erhielt) zu überbrücken. Die von allen Forschern benutzte Methode beruht auf den grundlegenden Versuchen von Franck und Hertz zur Bestimmung der nach Bohr möglichen optischen Atomniveaus. Sie besteht darin, daß man die Strahlung von der Antikathode einer hoch evakuierten Röntgenröhre auf eine Platte fallen läßt, ohne daß sie vorher durch eine absorbierende Substanz gegangen wäre. Von dieser Platte werden Photoelektronen in Freiheit gesetzt, und durch Verbinden dieser Platte mit einem Elektrometer läßt sich die Menge der emittierten Elektronen bestimmen und mit der an die Röhre angelegten Spannung vergleichen. Vermehrt man bei konstant gehaltenem Kathodenstrom allmählich die an die Röhre angelegte Spannung, so finden sich bei bestimmten Spannungen Knicke in der Spannungs-Photoelektronenkurve. Die Knicke werden dem plötzlichen Auftreten „neuer Strahlungsarten" zugeschrieben und die entsprechenden Spannungen werden „kritische Potentiale" in dem Sinne genannt, in dem der Ausdruck in optischen und Röntgenspektren benutzt wird.

Obgleich die kritischen Potentiale für die Elemente niedriger Atomnummer (Fe bis Cu) von verschiedenen Beobachtern (l. c.) in verschiedenen Laboratorien mit größter Sorgfalt gemessen worden sind, ist die numerische Übereinstimmung unter ihnen sehr gut, soweit die wirklichen Werte der kritischen Potentiale in Betracht kommen; die Zahl der beobachteten kritischen Potentiale ist in den verschiedenen Laboratorien sehr verschieden. So geben z. B. Richardson und Chalklin 17 Werte für Eisen, Rollefson 8, Thomas 17, Andrews, Davies und Horton 7, Kurth 3, Chu 3 und Petry 8, und zwar alle im selben Beobachtungsgebiet (40 bis 200 Volt). Es ist zweifellos richtig, daß einige der kritischen Potentiale wirklich den verschiedenen M-Niveaus (M_{I}, $M_{\mathrm{II,III}}$, $M_{\mathrm{IV,V}}$) des betrachteten Atoms entsprechen; das ist für die Fälle bewiesen worden, in denen eine direkte Bestimmung der Energieniveaus durch röntgenographische Messungen möglich ist. Doch bleibt die große

1926; R. L. Petry, Phys. Rev. **26**, 346, 1925; M. Levi, Trans. Roy. Soc. Canada **18**, 159, 1924; O. W. Richardson und F. C. Chalklin, Proc. Roy. Soc. **110**, 247, 1926; **119**, 531, 1928.

Anzahl der kritischen Potentiale unerklärt. Angesichts der guten Übereinstimmung zwischen zwei oder auch mehr Beobachtern in diesem Gebiet kann man die Daten für die kritischen Potentiale nicht einfach als Versuchsfehler deuten. Von Zeit zu Zeit sind verschiedene Vorschläge zur Erklärung dieser kritischen Potentiale gemacht worden, von denen wir eine Auswahl wiedergeben. Z. B. haben Andrewes, Davies und Horton gemeint, daß einige der kritischen Potentiale dem Übergang eines Elekrons aus irgend einem der *M*-Niveaus an die Oberfläche des Atoms entsprechen, andere dem Übergang des Elektrons von diesen Niveaus zu verschiedenen virtuellen optischen Bahnen. Aber es ist wohlbekannt, daß der große Abstand der Knicke bei der Erregung durch weiche Röntgenstrahlen jede solche Erklärung ausschließt. Dies ist von Stoner (Phil. Mag. **2**, 1926) ausführlicher diskutiert worden. Es ist auch vorgeschlagen worden, a) daß Übergänge zu Bahnen im Atom möglich sind, die normalerweise unbesetzt bleiben (Richardson und Chalklin, l. c.), oder b) daß Diskontinuitäten in der Bremsstrahlung vorkommen (Richardson und Chalklin, l. c.). Diese Erklärungsversuche führen nicht einmal qualitativ zum richtigen Ergebnis und bringen, wie Stoner (l. c.) richtig betont hat, neue Schwierigkeiten mit sich. c) Though, Compton und Thomas (Phys. Rev. **26**) haben darauf hingewiesen, daß einige der beobachteten kritischen Potentiale gleich der Summe der beiden tieferen kritischen Potentiale sind, sind aber nicht imstande gewesen, irgend eine Erklärung weder für den Ursprung der „neuen Strahlungsart" noch für die große Zahl der von ihnen beobachteten kritischen Werte zu geben.

Stoner selbst hat gemeint, daß ein großer Teil der kritischen Potentiale Atomen zuzuschreiben ist, die schon ein oder mehr Elektronen aus einer oder mehreren tiefer im Atom sitzenden lose gebundenen Gruppen verloren haben. Neuerlich halten Davies und Horton (l. c.) dies für im höchsten Grade unwahrscheinlich.

Nach Rollefson ist ein großer Fortschritt in dieser Richtung vor kurzem von Richardson und Chalklin (l. c.) gemacht worden. In einigen Fällen finden sie eine Serienbeziehung der Form $V_n = a - \frac{b}{n^2}$, wo $n = 5, 6, 7, \ldots, 12$ ist, a und b zwei Konstante sind und V_n das dem Werte von n entsprechende kritische Potential bedeutet.

Wir haben gezeigt, daß eine Annahme dieses Serienausdruckes folgende Konsequenzen mit sich bringt: a) Der mittels der Werte von n errechnete Wert für b entspricht einem anziehenden Zentrum von etwa

13facher Elektronenladung. b) Läßt man dem Knick bei 82 Volt beim Eisen den Wert $n = 3$ entsprechen, so wird nach der obigen Formel V_n negativ. c) Außer den von Bohr gegebenen Energieniveaus M_1, M_2 ($M_{II, III}$), M_3 ($M_{IV, V}$) muß es in den Atomen auch zwischen ihnen mögliche virtuelle Bahnen (M-Niveaus) mit weitem Spannungsgebiet geben, die bisher im Bohrschen Modell nicht vorkamen. Ist dies richtig, so könnte man auch eine große Zahl von Absorptionskanten in den K-Serien mit so großen Voltdifferenzen erwarten*. Bisher stützen die experimentellen Untersuchungen der K- und L-Absorptionskanten diese Annahme nicht. d) Auf diese Art kommen die Werte für das M_1- und M_2-Niveau viel größer heraus als auf anderen Wegen. So finden sie z. B. für Eisen $M_1 = 180$ Volt und $M_2 = 151{,}8$ Volt, während wir aus verläßlichen röntgenographischen Daten $M_1 = 93$ Volt und $M_2 = 54$ Volt haben. Es ist richtig, daß diese Werte, die alle aus der K-Absorptionskante und der Messung der Linie $K\beta_1$ (für M_2) abgeleitet wurden, etwas unsicher sind; aber der Versuchsfehler kann nicht so groß sein, wie dieser Erklärungsversuch fordern würde.

Vorgeschlagene Erklärung und Beschreibung der Tabellen. Angesichts der im vorigen Abschnitt erwähnten Schwierigkeiten haben wir eingangs darauf hingewiesen, daß eine sehr einfache Erklärung auf Grund des einfachen Bohrschen Modells möglich ist. Das Atom kann zwei Elektronen aus dem gleichen oder aus verschiedenen Niveaus auf eine der folgenden Arten verlieren.

1. Sukzessiver Verlust zweier Elektronen durch Kathodenstrom, wenn die Stromdichte in der Röhre hoch ist. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen doppelten Ionisation ist sehr gering, worauf Rosseland (Phil. Mag. **45**, 1923) hingewiesen hat.

2. Gleichzeitiger Verlust zweier Elektronen durch das gleiche Kathodenteilchen genügender Energie oder durch Absorption von Strahlung genügend hoher Frequenz. Sowie das Atom zwei Elektronen aus dem gleichen oder verschiedenen Niveaus verloren hat, besteht die Möglichkeit, daß neben den gewöhnlichen Strahlenarten eine neue Strahlung auftritt, die durch den gleichzeitigen Sprung der Elektronen, die die leeren Plätze ausfüllen, verursacht wird.

* In diesem Zusammenhang möge auf die Arbeiten von G. A. Lindsay und G. D. van Dyke, Phys. Rev. **27**, 508, 1926 und J. M. Nuttall, ebenda **31**, 742, 1928 über die sekundäre K-Absorptionsgrenze von Ca, Cl und K hingewiesen werden. Das Auftreten dieser Absorptionskanten ist von einem von uns (B. R., erscheint demnächst in „Nature") durch den gleichzeitigen Verlust von zwei Elektronen durch Absorption eines einzigen Quants erklärt worden.

Die Knicke der Photoelektronen-Spannungskurve können mit diesen neuen Strahlenarten, die von der Röntgenröhre ausgehen und den von verschiedenen Beobachtern gemessenen kritischen Potentialen entsprechen, in Zusammenhang gebracht werden.

Der Gedanke der Ausstrahlung eines einzigen Quants als Ergebnis des gleichzeitigen Überganges von mehr als einem Elektron ist im optischen Gebiet schon gefaßt worden. So müssen Russell und Saunders zur Erklärung der gestrichenen Terme mit negativen Termwerten in optischen Spektren annehmen, daß zwei Elektronen in zwei verschiedenen Bahnen gleichzeitig zu Bahnen geringerer Energie übergehen können, wobei die Energieänderung des gesamten Atoms mit einer Frequenz ausgestrahlt wird, die durch die gewöhnliche Quantenbeziehung gegeben ist. Neuere Arbeiten von Millikan und Bowen über mehrfach ionisierte Atome haben gezeigt, daß solche Zweielektronensprünge (im allgemeinen) sehr häufig in komplizierten Spektren vorkommen*.

Vor kurzem ist ein wichtiger Beitrag von Richtmyer über mehrfache Ionisation und die Absorption von Röntgenstrahlen (Phil. Mag. **6**, 82, 1926) erschienen, wo er zeigt, daß man zur Erklärung der Funkenlinien in den Röntgenstrahlen den gleichzeitigen Sprung zweier Elektronen einführen muß, wobei dem gemeinsamen Übergang die Aussendung eines einzigen Quants entspricht.

Unter dieser Annahme haben wir die Werte für Übergänge wie $2M_1$, $2M_2$, M_1+M_3, M_2+M_3, $M_1+(M_1-M_3)$, $M_2+(M_2-M_3)$ usw. in den Elementen Cu bis Fe berechnet. Hier bedeutet der Ausdruck $2M_1$ den doppelten Energiewert von M_1, der Ausdruck M_1+M_2 die Summe der Energiewerte der M_1- und M_2-Schale. Der Ausdruck $M_2+(M_2-M_3)$ bedeutet die Summe der Energie, die notwendig ist, um ein M_2-Elektron an die Oberfläche und ein anderes vom M_3- zum (unaufgefüllten) M_3-Niveau des Atoms zu heben. Die hier betrachteten Kombinationen geben die Existenzmöglichkeit für eine große Zahl von kritischen Potentialen. Die Werte für M_1 und M_2 sind den von Andrews, Davies und Horton (l. c.) analysierten röntgenographischen Daten entnommen. Die Werte für N_1 sind die Ionisationspotentiale dieser Elemente; die Werte für M_3 sind durch Interpolation ermittelt und diese letzteren Werte entsprechen wirklich den von Thomas gefundenen I-Knicken.

---

* Über Einzelheiten vgl. E. N. da C. Andrade, The Structure of the Atom, S. 566—569 und E. C. C. Baly, Spectroscopy, Bd. III, S. 295—296.

Tabelle 1. Eisen.

A. D. H.	R. und C.	Thomas	Rollefson	Kurth	Chu	Petry	Röntgenogr. Messungen	Berechnet	Elektronenübergang
—	45,6	—	—	—	—	—	—	45,4	$M_2 - M_3$
52	50,6	51,3	51,7	50	—	—	—	48,3	$M_2 - N_1$
—	—	54,6	—	—	57	55,5	56,5 $[M_{II, III}, M_2]$	56,5	M_2
—	63,7	62	—	—	—	63,8	—	64,7	$M_2 + N_1$
—	—	67,6	—	—	—	—	—	67,6	$M_2 + M_3$
78	75,6	75,3	—	—	73	—	—	—	?
—	84,8	82,7	—	81,7	85	85,1	—	85	$M_1 - M_3$
—	—	—	86,6	—	—	—	—	87,9	$M_1 - N_1$
95	95	94,8	—	95,4	—	97,6	96,1 $[M_1, M_1]$	96,1	M_1
—	—	—	100,3	—	—	—	—	101,9	$M_2 + (M_2 - M_3)$
—	—	103,5	—	—	—	—	—	104,3	$M_1 + N_1$
—	—	—	—	—	—	—	—	104,8	$M_2 + (M_2 - N_1)$
110	107,6	—	—	—	—	—	—	107,2	$M_1 + M_3$
—	115,1	112,2	116,1	—	—	—	—	113	$2\,M_2$
117	—	—	—	—	—	119,4	—	—	?
—	137,6	136	135,3	—	—	—	—	133,2	$(M_1 - M_3) + (M_2 - N_1)$
	Neuer Wert								
	138,5 131	131,8							
—	—	140	—	—	—	—	—	141	$M_1 + (M_2 - M_3)$
—	148,5	150,2	152	—	—	—	—	152,6	$M_1 + M_2$
—	156,1	159,8	158,3	—	—	157,2	—	—	?
171	165,6	169,4	165	—	—	—	—	—	?
—	174,8	—	—	—	—	175,6	—	—	?
—	182	181,6	—	—	—	—	—	181,1	$M_1 + (M_1 - M_3)$
186	189,7	—	—	—	—	—	—	184	$M_1 + (M_1 - N_1)$
—	196,8	192	—	—	—	193,3	—	192,2	$2\,M_1$
—	—	—	—	—	—	—	11,1 $(M_{IV, V}, M_3)$	—	—
—	—	—	—	—	—	—	8,2 $[N_1, N_1]$	—	—

In den Tabellen für Eisen, Kupfer, Kobalt und Nickel sind die Werte für die kritischen Potentiale (in Volt) mit dem Namen jedes Beobachters am Kopfe jeder Spalte gegeben. Unter „röntgenographische Messungen“ sind die Werte für M_1, M_2, M_3 und N_1 gegeben. In den beiden letzten Spalten sind die berechneten Werte gegeben, die sich aus der einfachen Anwendung der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Kombination ergeben. Die ganze Tabelle 1 spricht nun für sich selbst. Es zeigt sich, daß von ungefähr 20 in der Tabelle für Eisen vorgeschlagenen Kombinationen praktisch alle von einem oder mehreren Beobachtern gefunden worden sind. Die Übereinstimmung zwischen den Werten der von verschiedenen

Tabelle 1 (Fortsetzung). Kobalt.

A.D.H.	Thomas	Levi	Röntgenogr. Daten	Berechnet	Elektronenübergang
—	—	—	—	52,4	$M_2 - M_3$
—	—	—	—	55,5	$M_2 - N_1$
63	62,8	—	64,04 [$M_{II, III}$, M_2]	64	M_2
—	70,7	—	—	72,5	$M_2 + N_1$
—	76,7	—	—	75,6	$M_2 + M_3$
83	84,3	—	—	—	?
—	—	—	—	92,6	$M_1 - M_3$
—	97,7	98,1	—	95,7	$M_1 - N_1$
99	104,4	—	104,2 [M_1]	104,2	M_1
—	—	—	—	112,7	$M_1 + N_1$
—	114,3	—	—	115,8	$M_1 + M_3$
—	—	—	—	116,4	$M_2 + (M_2 - M_3)$
118	—	—	—	119,5	$M_2 + (M_2 - N_1)$
—	125,5	—	—	128	$2\,M_2$
	131,4				
—	173,3	—	—	168,2	$M_1 + M_2$
155	154	—	—	157	$M_1 + (M_2 + M_3)$
	157				
—	138,37	—	—	—	?
—	143,8	—	—	—	?
176	—	—	—	—	?
186	185,5	—	—	185.2	$2\,M_1 - 2\,M_3$
196	195,6	—	—	196,8	$M_1 + (M_1 - M_3)$
—	—	—	—	199,9	$M_1 + (M_1 - N_1)$
208	—	—	—	208,4	$2\,M_1$
215	214	—	—	—	?
—	—	—	11,6 [$M_{IV, V}$, M_3]	—	—
—	—	—	8,5 [N_1]	—	—

Beobachtern gefundenen kritischen Potentiale und denjenigen, die sich aus den in der letzten Spalte angegebenen Kombinationen ergeben, stellen eine gute Stütze unserer Annahme dar. Dasselbe läßt sich über die Tabellen für Kupfer, Kobalt und Nickel sagen. Nicht erklären konnten wir den Ursprung der Werte bei etwa 75, 119, 158 und 171 Volt für Eisen, 56, 95, 164 und 216 Volt für Kupfer, 81, 176, 214 und 138 Volt für Kobalt und 106 Volt für Nickel. Es ist durchaus möglich, daß diese Werte von Verunreinigungen im Metall selbst stammen. So haben Richardson und Chalklin (l. c.) gezeigt, daß Wolfram als Verunreinigung auf Kohleplatten die Wolframknicke dieses Gebiets liefert. Die unerklärten Werte für die verschiedenen Elemente und die möglichen Verunreinigungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

(Einige der kritischen Potentiale, die den Verunreinigungen zuzuschreiben sind, fallen zufällig sehr nahe mit denen des Elements selbst zusammen, so daß sie zur praktischen Auswertung im Diagramm kaum getrennt werden können, und so die Schwierigkeiten bei der exakten

Tabelle 1 (Fortsetzung). Nickel.

A.D.H.	R. und C.	Thomas	Chu	Levi	Petry	Röntgenogr. Daten	Berechnet	Elektronenübergang
—	—	—	—	—	—	—	61,4	$M_2 - M_3$
—	—	—	—	—	—	—	64,1	$M_2 - N_1$
70	—	71,9	—	—	72,6	73,1 $[M_{II,III}, M_2]$	73,1	M_2
—	80	79,8	80	81,7	—	—	82,1	$M_2 + N_1$
—	88,9	87,2	—	—	84,5	—	84,8	$M_2 + M_3$
98	99	98,3	—	—	—	—	100,2	$M_1 - M_3$
—	—	—	103	—	—	—	102,9	$M_1 - N_1$
108	—	—	—	—	—	111,9 $[M_1]$	111,9	M_1
—	—	106,5	—	107,7	—	—	—	?
117	—	116,6	—	—	115,3	—	114,8	$M_1 + (M_1 - N_1)$
—	—	—	—	—	—	—	120,9	$M_1 + N_1$
—	—	127	—	—	—	—	123,6	$M_1 + M_3$
—	—	133,7	—	—	—	—	134,5	$M_2 + (M_2 - M_3)$
—	140,3	139,6	—	—	—	—	137,2	$M_2 + (M_2 - N_1)$
—	—	145,0	—	—	—	—	146,2	$2\,M_2$
161	—	156,8	—	—	—	—	164,6	$(M_1 - M_3) + (M_2 - N_1)$
—	—	167,3	—	—	172	—	173,3	$M_1 + (M_2 - M_3)$
—	—	178	—	—	—	—	176	$M_1 + (M_2 - N_1)$
184	—	186,2	—	—	—	—	185	$M_1 + M_2$
—	—	—	—	—	—	—	223,8	$2\,M_1$
200	—	197,7	—	—	—	—	200,4	$2\,M_1 - 2\,M_3$
—	—	—	—	—	—	—	212	$M_1 + (M_1 - M_3)$
—	—	—	—	—	—	11,7 $[M_{IV,V}, M_3]$	—	—
—	—	—	—	—	—	9 $[N_1]$	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung). Kupfer.

A.D.H.	Thomas	Chu	Petry	Röntgenogr. Daten	Berechnet	Elektronenübergang
56	—	—	56,9	—	—	?
67	66,9	67	—	—	64,6	$M_2 - M_3$
—	—	—	—	—	69,2	$M_2 - N_1$
75	73,5	—	73,5	76,9 $[M_{II,III}, M_2]$	76,9	M_2
85	—	84	—	—	84,6	$M_2 + N_1$
—	86,7	—	—	—	89,2	$M_2 + M_3$
—	94,5	95	—	—	—	?
—	115,2	—	—	—	112	$M_1 - N_1$
116	117,8	—	—	119,7 $[M_1]$	119,7	M_1
—	—	—	—	—	127,4	$M_1 + N_1$
—	108,2	—	—	—	107,4	$M_1 - M_3$
131	132,9	—	—	—	132	$M_1 + M_3$
—	140,6	—	—	—	141,5	$M_2 + (M_2 - M_3)$
—	148,4	—	—	—	146,1	$M_2 + (M_2 - N_1)$
153	157,1	—	—	—	153,8	$2\,M_2$
—	164,6	—	—	—	—	?
—	188	—	—	—	189,3	$M_1 + (M_2 - N_1)$
196	—	—	—	—	196,6	$M_1 + M_2$
—	—	—	—	—	227,1	$M_1 + (M_1 - M_3)$
—	—	—	—	—	231,7	$M_1 + (M_1 - N_1)$
212	216,8	—	—	—	—	?
—	—	—	—	12,3 $[M_3]$	—	—
—	—	—	—	7,7 $[N_1]$	—	—

Bestimmung der kritischen Potentiale noch vermehren. (Richardson und Chalklin, l. c.)

Tabelle 2.

Fe	75	Cu M_2 (76,9)
	158	Ni (Thomas 158) ?
	171	? ?
	119	Cu M_1 (119,7)
Co	81	C 81,2 oder 84 Cu
	138	Ni (140,3) R. und C. 140,3, T. 139?
	176	Ni (197,7) ?
	214	? ?
Ni	106	Co M_1 (104)
Cu	56	Fe M_2 (56,5)
	95	Fe M_1 (96,1)
	164	? ?
	216	? ?

Wir wollen hier bemerken, daß diejenigen theoretischen, in unserer Tabelle angenommenen Werte, die bisher noch nicht beobachtet sind, bei sorgfältiger Untersuchung auch zu finden sein müssen.

Zweifellos herrschen noch Unstimmigkeiten zwischen den verschiedenen Beobachtern für denselben Wert des kritischen Potentials; uns scheint, daß eine solche Unstimmigkeit aus den folgenden Überlegungen zu erwarten ist.

a) Die Versuchsanordnung verlangt bestmöglichstes Vakuum, konstanten Glühdrahtstrom und genaue Messung der Spannung und des photoelektrischen Stromes. Ist irgend eine dieser Bedingungen nicht erfüllt, ändert sich das Schlußergebnis.

b) Die Ungewißheit über den Wert von W, d. h. die Austrittsarbeit des Elektrons aus der Platte.

c) Ist das untersuchte Metall nicht rein, so treten auch die für die Verunreinigungen charakteristischen kritischen Potentiale auf, und wenn diese Werte sehr nahe mit denen des untersuchten Elements zusammenfallen, fallen in der photoelektrischen Kurve zwei Knicke sehr dicht nebeneinander und verändern den Kurvenverlauf bei den beobachteten kritischen Potentialen. Bei diesen Versuchen ist es nicht möglich, die beiden Knicke der Kurve zu trennen, und der schließlich in die Tabelle aufgenommene Wert ist nur die Resultierende von zwei verschiedenen Knicken.

d) Auch schleichen sich in die Methode selbst Fehler ein, durch die diese Werte aus dem Kurvenverlauf bestimmt werden. Die Differenz

zwischen verschiedenen Ablesungsserien für einen einzelnen Wert, wie sie tatsächlich beobachtet werden, beträgt manchmal bis zu 4 Volt.

Bei der hier vorgeschlagenen Erklärung sind die folgenden allgemeinen Annahmen gemacht worden. a) Bei Übergängen der Art $(M_1 - M_3)$ oder $(M_1 - N_1)$ wird das Auswahlprinzip deutlich verletzt. In diesem Zusammenhang mag darauf hingewiesen werden, daß die Linie $1s—md$ der Alkalimetalle deutlich sowohl in Emission als auch in Absorption auftritt. b) Bei dem Übergang der Art $2M_1$ ist die zur Entfernung beider Elektronen notwendige Energie gleich der doppelten Energie gesetzt, die notwendig ist, um ein Elektron aus demselben Niveau zu entfernen, während in Wirklichkeit die erstere Energie etwas größer sein wird als der Wert, den wir in dem Gebiet genommen haben*. c) Ferner haben wir bei der Bestimmung der wirklichen Werte für M_1, M_2 usw. angenommen, daß die Elektronen ins Unendliche entfernt werden; wir haben aber viele Beweise dafür, daß bei den Messungen von Röntgenstrahlabsorption das Elektron nur auf ein äußeres Niveau gehoben zu sein braucht. d) Bei den Übergängen der Art $2M_1$ oder $(M_1 + M_2)$ haben wir angenommen, daß beide Elektronen aus dem Unendlichen in die in Frage stehenden Bahnen springen, während sie sich in irgend einem höheren optischen Niveau befinden können, und so eine Reihe von mit diesen Übergängen verknüpften Feinstrukturlinien liefern können. Dies ist in unseren „berechneten Werten“ außer acht gelassen. e) Ungewißheit bei der Bestimmung der Werte M_3. f) Die Berechtigung der Elektronenübergänge läßt sich aus dem durch die optischen Spektren gegebenen Strukturdiagramm der Metalle prüfen. So haben wir für den Fall des Eisens

$$2K,\ 2L_1,\ 6L_2,\ 2M_1,\ 6M_2,\ 7M_3,\ 1N_1$$

oder

$$2K,\ 2L_1,\ 6L_2,\ 2M_1,\ 6M_2,\ 6M_3,\ 2N_1.$$

Daher haben wir in diesem Falle Übergänge der Art $2M_2 - 2M_3$ in Betracht gezogen, da 10 Elektronen zum Auffüllen der M_3-Schale notwendig sind; aber wir werden keine Übergänge $2M_1 - 2N_1$ haben, da aus Mangel an Platz nicht zwei Elektronen in die N_1-Schale gebracht werden können. Ähnliche Überlegungen lassen sich für Ni, Co, Mn und Cr durchführen. Aber für Kupfer haben wir

$$2K,\ 2L_1,\ 6L_2,\ 2M_1,\ 6M_2,\ 9M_3,\ 2N_1$$

oder

$$2K,\ 2L_1,\ 6L_2,\ 2M_1,\ 6M_2,\ 10M_3,\ 1N_1.$$

* L. A. Turner, Phys. Rev. **26**, 143, 1925.

Hier können wir also offensichtlich keine Übergänge $2M_1 - 2M_3$ erwarten. Ein interessanter Fall tritt beim Zink ein, wo wir

$$2K,\ 2L_1,\ 6L_2,\ 2M_1,\ 6M_2,\ 10M_3,\ 2N_1$$

haben. Da hier sowohl die M_3- als die N_1-Schale voll sind, sind Übergänge der einfachen Art $M_2 - M_3$ oder $M_2 - N_1$ nicht möglich. Die einzigen Messungen für das Zink stammen von Andrewes, Davies und Horton, die keine Knicke unter 86 Volt gefunden haben, was den Wert von M_2 (des Zinks) übersteigt. Dies ist wiederum eine Bestätigung unserer Annahmen.

Angesichts der erwähnten Voraussetzungen sind die „berechneten" Werte nur angenähert und können sich von den wirklichen Werten um einige Volt unterscheiden.

Wenn die Annahmen dieser Arbeit richtig sind, müssen gleichzeitige Sprünge von zwei Elektronen unter Aussendung eines einzigen Strahlungs-

Tabelle 3.

A., D. u. H.	Röntgenographische Daten	Berechnet	Kombination
		Mn.	
49	49 [M_2, $M_{II,III}$]	49	M_2
73	—	77,6	$2(M_2 - M_3)$
88	88,4 (M_1)	88,4	M_1
105	—	—	?
113	—	—	?
117	—	117	$(M_1 - M_3) + (M_2 - M_3)$
134	—	137,4	$M_1 + M_2$
157	—	159,2	$(M_1 - M_3) + (M_1 - N_1)$
179	—	176,8	$2M_1$
189	—	—	?
—	10,2 (M_3, $M_{IV,V}$)	—	—
—	7,4 [N_1]	—	—
		Cr	
45	43,6 [M_2, M_{II}, M_{III}]	43,6	M_2
66	—	68	$2(M_2 - M_3)$
75	—	74,3	$M_1 - N_1$
—	81 [M_1]	—	M_1
88	—	87,7	$M_1 + N_1$
—	—	87,7	$2M_2$
115	—	115	$M_1 + (M_2 - M_3)$
141	—	145,7	$(M_1 - M_3) + (M_1 - N_1)$
149			
155	—	155,3	$M_1 + (M_1 - N_1)$
165	—	162	$2M_1$
178	—	—	?
186	—	—	?
—	9,6 [M_3, $M_{IV,V}$]	—	—
—	6,7 [N_1]	—	—

quants auch bei anderen Elementen, deren Untersuchung möglich ist, gefunden werden. Um dies zu untersuchen, wurden die Werte der kritischen Potentiale für M_1, M_2 und M_3 für Mangan und Chrom aus denen für Fe bis Cu extrapoliert. Die beobachteten und aus den in Betracht gezogenen Übergängen berechneten Werte sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Praktisch lassen sich alle beobachteten Werte von Mn und Cr mittels der obigen Überlegung erklären, mit Ausnahme von 178 und 186 für Chrom und 105, 113 und 189 für Mn. Der Wert bei 178 für Chrom kann von Mangan herrühren (177 für die Kombination $2M_1$). 186 bei Cr und 189 bei Mn können von einer gemeinsamen Verunreinigung herrühren, die nicht festgestellt werden konnte, und die Werte bei 105 und 113 des Mn bleiben unerklärt.

Die Hypothese des gleichzeitigen Übergangs scheint so eine große Zahl von bisher unerklärten experimentellen Bestimmungen kritischer Spannungen befriedigend zu erklären. Als eine Probe auf die Annahme dieser neuen, in der Röntgenröhre entstehenden Strahlenart könnte das magnetische Spektrum der die Metallplatte verlassenden Photoelektronen dienen, durch das man die Geschwindigkeit dieser Elektronen messen könnte. Wenn wirklich eine neue Strahlenart auf die Platte fiele, müßte sich die Geschwindigkeit im kritischen Potential ändern.

Den Herren Professoren D. M. Bose, S. N. Bose und M. N. Saha schulden wir unseren besten Dank für kritische Diskussion und hilfreichen Rat.

University College of Science, Kalkutta.

Über das zweite Funkenspektrum des Kaliums, K III.

Von **T. L. de Bruin**, zurzeit in Washington D. C.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928.)

Ausgehend von den bekannten Strukturen des Chlorbogenspektrums, Cl I, und des ersten Argonfunkenspektrums, Ar II, sind mit Hilfe des Gesetzes der irregulären und regulären Dubletten die Hauptterme des zweiten Funkenspektrums des Kaliums, K III, identifiziert. Ein Dublett- und Quartettsystem ist gefunden worden.

1. Einleitung. In einigen früheren Mitteilungen* konnte Verfasser zeigen, daß die mit der elektrodenlosen Entladung erzeugten Kaliumfunkenlinien dem ersten Funkenspektrum des Kaliums, K II, angehören. Es war jedoch nicht möglich, verschiedene Linien unterhalb λ 3500 in das K II-Niveauschema einzuordnen, und man konnte vermuten, daß diese Linien von höheren Funkenspektren, K III und K IV, herrühren. Eine Liste solcher Linien ist mitgeteilt worden**. Auf Grund der neuerdings analysierten Cl I- und Ar II-Spektren*** ist es möglich, mit Hilfe des Gesetzes der irregulären und regulären Dubletten**** eine Abschätzung der analogen K III-Termdifferenzen zu machen und das Spektralgebiet anzugeben, wo man das K III-Spektrum erwarten darf.

2. Das theoretische Termschema. Das theoretische Termschema ist ähnlich wie im Falle von Cl I und Ar II und sieht bekanntlich wie folgt aus:

K III (Tiefe Terme).

Elektronenkonfiguration (n_k)									Basisterm: ^3P	
									Terme	
$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	Quartett	Dublett
2	2	6	2	5						P
2	2	6	2	4		1			P	P
2	2	6	2	4			1		$D\ P\ S$	$D\ P\ S$
2	2	6	2	4				1	$F\ D\ P$	$F\ D\ P$

* T. L. de Bruin, Versl. Amsterdam **35**, 311, 1928 (Proc. Amsterdam **29**, 713, 1926); ZS. f. Phys. **38**, 94, 1926; Arch. Néerl. **11**, 70, 1928.

** Arch. Néerl. **11**, 109, 1928.

*** Für Chlor I vgl. T. L. de Bruin und C. C. Kiess, Science Oct. 12. 1928. Eine Abhandlung über die Struktur des Chlor I-Spektrums ist im Druck (Bureau of Standards Journal of Research). Für Argon II vgl. T. L. de Bruin, Versl. Amsterdam **37**, 340, 553, 1928; ZS. f. Phys. **48**, 62, 1928; **51**, 108, 1928; C. J. Bakker, T. L. de Bruin, P. Zeeman, Versl. Amsterdam **37**, 562, 1928; ZS. f. Phys. **51**, 114, 1928.

**** I. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **24**, 209, 1924. Es sei bemerkt, daß statt des Gesetzes $\Delta\nu = c\,(Z-s)^4$ mit Extrapolation von s, die Extrapolation von $\log \Delta\nu$ selbst in vielen Fällen eine sehr gute Näherung gibt.

3. Extrapolation von den Chlor I- und Argon II-Multipletts $4s\,^4P_{321} - 4p\,^4P_{321}$, $4p\,^4D_{4321}$, $4p\,^4S_2$. Die obengenannten Multipletts in Cl I und Ar II sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 1.

Chlor I, Argon II. $4s\,^4P_{321} - 4p\,^4P_{321}$; $4s\,^4P_{321} - 4p\,^4D_{4321}$; $4s\,^4P_{321} - 4p\,^4S_2$.

	4p \ 4s	$^4P_1$		$^4P_2$		$^4P_3$
		9 486,82		9 191,73		
$^4P_1$	Cl I	10 538,05	338,31	10 876,36		—
		4 972,16		4 847,783		
$^4P_1$	Ar II	20 106,4	515,85	20 622,25		—
		9 702,23		9 393,79		8 948,03
$^4P_2$	Cl I	10 304,05	338,36	10 642,41	530,17	11 172,58
		5 062,019		4 933,226		4 735,885
$^4P_2$	Ar II	19 749,47	515,60	20 265,07	844,42	21 109,49
				9 584,74		9 121,12
$^4P_3$	Cl I	—		10 430,40	530,16	10 960,56
				5 009,246		4 805,993
$^4P_3$	Ar II	—		19 957,53	844,03	20 801,56
		8 428,26		8 194,42		
$^4D_1$	Cl I	11 861,59	338,48	12 200,07		—
		4 379,657		4 282,894		
$^4D_1$	Ar II	22 826,44	515,72	23 342,16		—
		8 575,30		8 333,33		7 980,61
$^4D_2$	Cl I	11 658,20	338,51	11 996,71	530,22	12 526,93
		4 430,185		4 331,194		4 178,344
$^4D_2$	Ar II	22 566,11	515,74	23 081,85	844,36	23 926,21
				8 585,99		8 212,04
$^4D_3$	Cl I	—		11 643,69	530,21	12 173,90
				4 425,995		4 266,524
$^4D_3$	Ar II	—		22 587,23	844,38	23 431,71
						8 375,97
$^4D_4$	Cl I	—		—		11 935,63
						4 348,062
$^4D_4$	Ar II	—		—		22 992,30
		7 744,99		7 547,10		7 256,64
$^4S_2$	Cl I	12 908,02	338,46	13 246,48	530,02	13 776,50
		3 928,599		3 850,565		3 729,300
$^4S_2$	Ar II	25 447,20	515,68	25 962,88	844,21	26 807,09

Diese Multipletts haben im Falle von Cl I Frequenzen zwischen 10300 und 13800, im Falle von Ar II zwischen 19700 und 26800. Eine lineare Extrapolation lehrt, daß man im Falle von K III die analogen Multipletts im Gebiete λ 3550 — 2550 mit den Frequenzen 28000 und 39000 erwarten kann.

Eine Abschätzung der $4s\,^2P_{21}$-Termdifferenz ist im Anschluß an die bekannten Werte in Cl I und Ar II möglich:

Cl I	$4s\,^2P_{21}$	$\Delta\nu = 612{,}5$	$0{,}045\,(17-s)^4$	$s = 6{,}234$
Ar II	$4s\,^2P_{21}$	$\Delta\nu = 1014{,}7$	$0{,}045\,(18-s)^4$	$s = 5{,}787$

unter Benutzung der bekannten Sommerfeldschen Formel

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2(Z-s)^4}{n^3 l(l+1)},$$

die für die Aufspaltungen der regulären Dubletts der Röntgenterme gilt. Mit Berücksichtigung des Ganges der Abschirmungskonstanten s bekommt man den Wert

$$\text{K III};\quad 4s\,^2P_{21};\quad \Delta\nu = 1519.$$

Die Werte der $4s\,^4P_{21}$- und $4s\,^4P_{32}$-Termdifferenzen kann man auch ebenso abschätzen. Es wird aber vielleicht besser sein, diese mit Hilfe einiger Regelmäßigkeiten abzuleiten, welche wir in den bis jetzt unter-

Kalium III. $4s\,^4P_{321} - 4p\,^4P_{321}$; $4s\,^4P_{321} - 4p\,^4D_{4321}$; $4s\,^4P_{321} - 4p\,^4S_2$.

$4p$ \ $4s$	$^4P_1$	773,5	$^4P_2$	1265,9	$^4P_3$
$^4P_1$ 543,0	3. 3 448,01 28 993,9	773,4	3. 3 358,43 29 767,3		—
$^4P_2$ 400,2	5. 3 513,88 28 450,4	774,0	6. 3 420,82 29 224,4	1265,9	6. 3 278,79 30 490,3
$^4P_3$	—		6. 3 468,32 28 824,2	1265,9	6. 3 322,40 30 090,1
$^4D_1$ 361,3	3. 3 023,43 33 065,4	773,4	3. 2 954,33 33 838,8		—
$^4D_2$ 722,2	5. 3 056,84 32 704,0	773,6	5. 2 986,20 33 477,6	1266,4	1. 2,877,35 34 744,0
$^4D_3$ 613,6	—		6. 3 052,07 32 755,2	1266,4	5. 2 938,45 34 021,6
$^4D_4$	—		—		6. 2 992,42 33 408,0
$^4S_2$	5. 2 689,90 37 165,0	772,8	5. 2 635,11 37 937,8	1265,9	6. 2 550,02 39 203,7

suchten sieben Elektronensystemen gefunden haben. (Vgl. Tabelle 2). Das ganzzahlige Verhältnis ist nicht exakt erfüllt, gibt jedoch eine gute

Tabelle 2.

$\Delta\nu$	$3(4)s\,^2P_{21}$	$3(4)s\,^4P_{21}$	Verhältnis	$2(3)p\,^2P_{21}$	$3(4)p\,^4P_{21}$	Verhältnis
F I	325,2	434,7	3 : 4	408	102,7	4 : 1
Ne II	612,5	816,8	3 : 4	782	182,6	4 : 1
Cl I	639,8	868,6	3 : 4	882	233,9	4 : 1
Ar II	1014,7	1360,1	3 : 4	1431	357,3	4 : 1
K III	1506,9	2039,4	3 : 4	2165	543,0	4 : 1

Näherung. Mit dem oben angegebenen Verhältnis 3 : 4 leitet man aus den ermittelten Werten $4s\,^2P_{21} = 1519$ die Werte ab:

$$\text{K III;} \quad 4s\,^4P_{21} = \pm 760; \quad 4s\,^4P_{32} = \pm 1265.$$

Mit diesen Daten und der oben angegebenen Extrapolation ist es leicht, die $4s\,^4P_{321}$-, $4p\,^4P_{321}$-, $4p\,^4D_{4321}$-, $4p\,^4S_2$-Multipletts zu identifizieren. Diese sind in der Tabelle auf S. 660 angegeben.

4. Klassifizierte K III-Linien. Die folgende Tabelle enthält die klassifizierten Linien des zweiten Funkenspektrums des Kaliums.

Int.	λ I. Å	ν_{vac}	Termkombination
5	3513,88	28 450,4	$4s\,^4P_1 - 4p\,^4P_2$
6	3468,32	28 824,2	$4s\,^4P_2 - 4p\,^4P_3$
3	3448,01	28 993,9	$4s\,^4P_1 - 4p\,^4P_1$
4	3421,83	29 215,8	$4s\,^2P_1 - 4p\,^2D_2$
6	3420,82	29 224,4	$4s\,^4P_2 - 4p\,^4P_2$
6	3364,22	29 716,1	$4s\,^2P_1 - 4p\,^2P_2$
7	3362,93	29 727,5	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2D_3$
3	3358,43	29 767,3	$4s\,^2P_2 - 4p\,^4P_1$
6	3322,40	30 090,1	$4s\,^4P_3 - 4p\,^4P_3$
6	3278,79	30 490,3	$4s\,^4P_3 - 4p\,^4P_2$
3	3253,98	30 722,8	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2D_2$
6	3209,34	31 150,1	$4s\,^2P_1 - 4p\,^2P_1$
6	3201,95	31 222,0	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2P_2$
3	3061,25	32 656,9	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2P_1$
5	3056,84	32 704,0	$4s\,^4P_1 - 4p\,^4D_2$
6	3052,07	32 755,2	$4s\,^4P_2 - 4p\,^4D_3$
3	3023,43	33 065,4	$4s\,^4P_1 - 4p\,^4D_1$
6	2992,24	33 408,0	$4s\,^4P_3 - 4p\,^4D_4$
5	2986,20	33 477,6	$4s\,^4P_2 - 4p\,^4D_2$
3	2954,33	33 838,8	$4s\,^4P_2 - 4p\,^4D_1$
5	2938,45	34 021,6	$4s\,^4P_2 - 4p\,^4D_3$
4	2903,36	34 432,8	$4s\,^4P_2 - 4p\,^2D_3$
1	2877,35	34 744,2	$4s\,^4P_3 - 4p\,^4D_2$
3	2800,40	35 698,7	$4s\,^4P_3 - 4p\,^2D_2$
5	2689,90	37 165,0	$4s\,^4P_1 - 4p\,^4S_2$
5	2635,11	37 937,8	$4s\,^4P_2 - 4p\,^4S_2$
6	2550,02	39 203,7	$4s\,^4P_3 - 4p\,^4S_2$

5. Termtabelle K III. Da noch keine höheren Serienglieder gefunden sind, ist es nicht möglich, die absoluten Termwerte anzugeben. Eine Abschätzung ist jedoch möglich. Die $4s$-Terme haben in Ti III* die Werte 182000, in Sc III** 174000 und liegen in Ca III*** zwischen 165000 und 170500. Da Bowen**** eine Liniengruppe gefunden hat, welche eine Kombination zwischen dem Grunddublett $3p\,^2P_{21}$ und dem $4s\,^2P_{21}$-Term ist, ist der runde Wert 377000 für den K III-Normalzustand angenommen ($\pm$ 46,5 Volt). Er wird durch Extrapolation der Cl I- und Ar II-Daten gestützt†.

Term	Cl I		Ar II		K III	
	Termwerte	Termdifferenz	Termwerte	Termdifferenz	Termwerte	Termdifferenz
$3p\,^2P_2$	106 477	882	224 758	1431	377 000	2164
$3p\,^2P_1$	105 595		223 327		364 836	
$4s\,^4P_3$	34 520,00	530,18	90 512,88	844,40	170 244,1	1265,9
$4s\,^4P_2$	33 989,82	338,45	89 668,48	515,70	168 978,2	773,5
$4s\,^4P_1$	33 651,37		89 152,78		168 204,7	
$4s\,^2P_2$	32 252,57	639,82	86 510,88	1014,74	164 272,9	1506,9
$4s\,^2P_1$	31 612,75		85 496,14		162 766,0	
$4p\,^4P_3$	23 559,43	212,05	69 711,13	307,75	140 154,0	400,2
$4p\,^4P_2$	23 347,38	233,92	69 403,38	357,30	139 753,8	542,9
$4p\,^4P_1$	23 113,46		69 046,08		139 210,9	
$4p\,^4D_4$	22 584,37	238,26	67 520,58	439,36	136 836,1	613,6
$4p\,^4D_3$	22 346,11	352,99	67 081,22	494,57	136 222,5	721,8
$4p\,^4D_2$	21 993,12	203,36	66 586,65	260,32	135 500,7	361,4
$4p\,^4D_1$	21 789,76		66 326,33		135 139,3	
$4p\,^4S_2$	20 743,36		63 705,60		131 040,4	
$4p\,^2D_3$	21 830,29	340,35	66 024,28	663,90	134 545,4	995,3
$4p\,^2D_2$	21 489,94		65 360,38		133 550,1	
$4p\,^2P_2$	21 035,98	475,44	65 047,98	532,96	133 050,9	1434,9
$4p\,^2P_1$	20 560,54		64 515,02		131 616,0††	
$4p\,^2S_1$	20 594,31		63 665,08		—	

$3p$-, $4s$-, $4p$-Terme in Cl I, Ar II, K III.

* H. N. Russell und R. J. Lang, Astrophys. Journ. **66**, 13, 1927.

** R. C. Gibbs und H. E. White, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 598, 1926; H. N. Russell und R. J. Lang, l. c.

*** I. Bowen, Phys. Rev. **31**. 497, 1928.

**** I. Bowen, ebenda.

† Zusatz bei der Korrektur: Auf einigen Serien basierende Termwerte für Cl I geben genauere Werte, welche kleiner als 1081 sind.

†† Vielleicht $4p\,^2S_1$.

6. Graphische Darstellungen. Fig. 1 gibt die Moseleyschen Kurven für Cl I, Ar II und K III. Fig. 2 zeigt die Analogie in den Termdifferenzen der untersuchten sieben Elektronensysteme. Als Abszisse sind bzw. $\log 2(3)p\,{}^2P_{21}$, $3(4)s\,{}^4P_{32}$, $3(4)s\,{}^4P_{21}$, $3(4)s^2P_{21}$, $3(4)p\,{}^4D_{43}$,

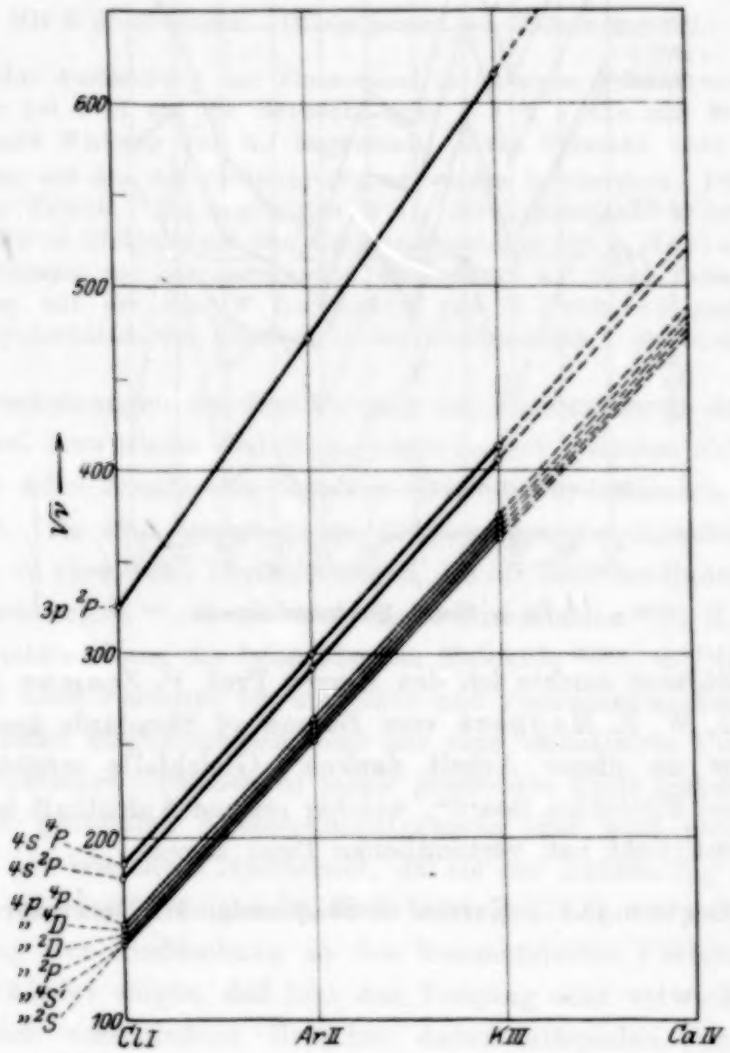


Fig. 1.

Moseleydiagramme.

$3(4)p\,{}^4D_{32}$, $3(4)p\,{}^4D_{21}$, $3(4)p\,{}^4P_{32}$, $3(4)p\,{}^4P_{21}$, $3(4)\,{}^2D_{32}$ und $3(4)p\,{}^2P_{21}$ aufgetragen. Es ist zu bemerken, daß in der Reihe F I, Ne II ... $3p\,{}^4P_{21}$ kleiner ist als $3p\,{}^4P_{32}$, in der Reihe Cl I, Ar II, K III dagegen ist $4p\,{}^4P_{21}$ größer als $4p\,{}^4P_{32}$. Auch tritt eine Anomalie in $3(4)p\,{}^2P_{21}$ auf.

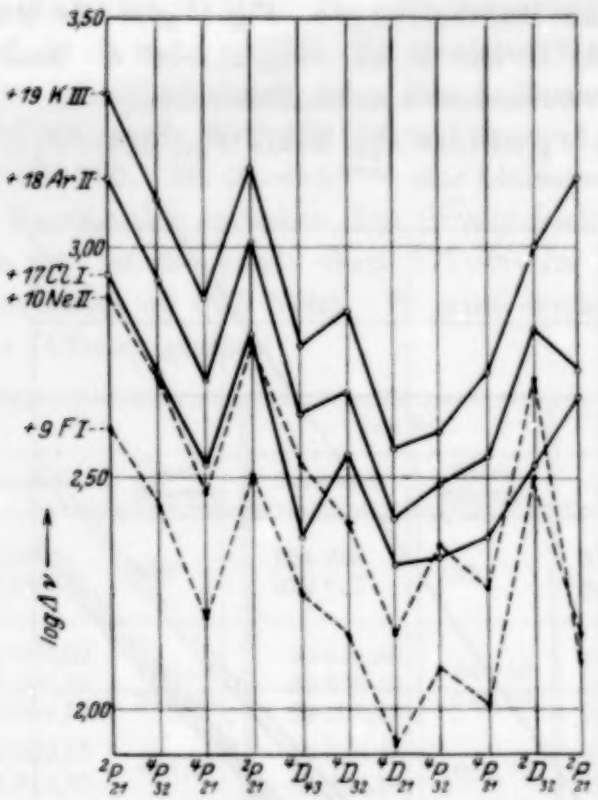


Fig. 2. Sieben Elektronensysteme.

Zum Schlusse möchte ich den Herren Prof. P. Zeeman in Amsterdam und Dr. W. F. Meggers vom Bureau of Standards herzlichst für ihr Interesse an dieser Arbeit danken. Gleichfalls möchte ich dem „International Education Board", welcher meinen Aufenthalt in Washington D. C. ermöglicht hat, verbindlichen Dank sagen.

Washington D. C., Bureau of Standards, 10. Dezember 1928.

Die Lebensdauer der angeregten Moleküle in den wässerigen fluoreszierenden Lösungen.

Von **S. I. Wawilow** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1929.)

Die Theorie der Auslöschung der Fluoreszenz in flüssigen Medien vermittelst der Stöße zweiter Art wird auf die Beobachtungen von E. Jette und W. West über die auslöschende Wirkung von KJ angewandt. Neue Versuche über den Einfluß der Temperatur auf den Auslöschungsvorgang werden beschrieben. Die Ergebnisse bestätigen die Theorie. Die ermittelten Werte der Lebensdauer τ der angeregten Moleküle stehen im Einklang mit den direkten Messungen von E. Gaviola; τ erwies sich als unabhängig von der anregenden Wellenlänge λ. Diese Tatsache wird in Zusammenhang mit der von W. Lewschin und P. Fröhlich nachgewiesenen Depolarisation der Fluoreszenz bei abnehmenden λ diskutiert.

Die Erscheinungen der Auslöschung der Fluoreszenz in den flüssigen Lösungen bei Anwachsen der Konzentration der gelösten Substanz, bei Erwärmung oder Zusatz von fremden Stoffen wurden schon manchmal untersucht*. Es sind verschiedene Erklärungen der Auslöschung vorgeschlagen: 1. chemische Veränderungen, die die Zahl der fluoreszierenden Moleküle herabsetzen**; 2. elektrolytische Dissoziation***; 3. eine spezifische Resonanzwirkung der benachbarten Moleküle****; 4. Stöße zweiter Art†. Alle diese Faktoren im einzelnen und zusammenwirkend sind von vornherein nicht ausgeschlossen, und nur eine detaillierte Untersuchung kann die wirklichen Ursachen in jedem gegebenen Falle feststellen. Die zwei zuletzt genannten Auslöschungsfaktoren sind vom physikalischen Standpunkt aus besonders interessant, da sie zur Aufklärung der Photolumineszenz in den flüssigen Medien beitragen können. Eine nähere Untersuchung der Auslöschung in den konzentrierten Farbstofflösungen von Lewschin†† zeigte, daß hier der Vorgang sehr verwickelt ist und wahrscheinlich verschiedene Ursachen dabei mitspielen. Andererseits wurde vom Verfasser und Lewschin††† nachgewiesen, daß die Aus-

---

* Die Literatur siehe bei P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. 3. Aufl., Berlin, Springer, 1928.

** B. Walter, Wied. Ann. **34**, 322, 1888; **36**, 522, 1889.

*** B. E. Buckingham, ZS. f. phys. Chem. **19**, 129, 1894.

**** Jean Perrin, C. R. **184**, 1097, 1927; Francis Perrin, ebenda **178**, 1978, 2252, 1924.

† S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925.

†† ZS. f. Phys. **43**, 230, 1927.

††† Ebenda **48**, 397, 1928.

löschung in Uranylsalzlösungen sich vom Standpunkt der Stöße zweiter Art deuten läßt.

§ 1. Im Anschluß an die letztgenannte Arbeit wurde vom Verfasser und Leontowitsch eine Theorie der Stöße zweiter Art in den Flüssigkeiten entwickelt*. Unter der Annahme, daß jeder Stoß zwischen den angeregten und den übrigen Molekülen der gelösten Substanz auslöschend wirkt, wurde für verdünnte Lösungen folgende Formel erhalten:

$$\frac{L_0}{L} = 1 + \frac{48\, D \tau \sigma N c}{\delta}, \tag{1}$$

wo L_0 die Fluoreszenzausbeute bei verschwindend kleinen Konzentrationen c ist, L die Ausbeute bei gegebenen Bedingungen, D der Diffusionskoeffizient, N die Zahl der Moleküle in 1 g der gelösten Substanz, σ der wirksame Halbdurchmesser des Moleküls, τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Moleküls; der Zahlenfaktor δ blieb in dieser Theorie wegen einiger mathematischen Vereinfachungen etwas unbestimmt, und zwar $1 < \delta < 2{,}83$.

Wir erfuhren nachher, daß der der Formel (1) zugrunde liegende Ausdruck für $\bar{t}$, der Zeit zwischen der Anregung und dem ersten Stoß, dem Wesen nach mit der Formel von Smoluchowski** für die Koagulation der Kolloidteilchen zusammenfällt; für den Fall kleiner D wird nach Smoluchowski:

$$\bar{t} = \frac{1}{8\pi D \sigma N c},$$

nach meiner Formel:

$$\bar{t} = \frac{1}{\gamma\, 6\pi D \sigma N c},$$

wo γ ein sich wenig von 1 unterscheidender Zahlenfaktor sein muß. Nach Leontowitsch ist

$$\bar{t} = \frac{\delta}{48\, D \sigma N c}.$$

Durch Vergleich dieser Formeln sieht man, daß

$$\gamma = \frac{4}{3}, \quad \delta = \frac{6}{\pi}. \tag{2}$$

Für die weiter zu behandelnden Anwendungen läßt sich (1) leicht auf den Fall verallgemeinern, daß die löschenden Moleküle von den fluoreszierenden verschieden sind. Dann bezieht sich Nc auf die löschende

* ZS. f. Phys. **50**, 52, 58, 1928.
** Phys. ZS. **17**, 594, 1916.

Substanz, anstatt σ muß $\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$ und anstatt D $\left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)$ eingesetzt werden. Wenn man weiter für die Diffusionskoeffizienten

$$D_1 = \frac{kT}{6\pi\sigma_1\eta}, \qquad D_2 = \frac{kT}{6\pi\sigma_2\eta} \tag{3}$$

einführt (η = Zähigkeit), so wird aus (1) mit Berücksichtigung von (2) folgende Formel erhalten:

$$\frac{L_0}{L} = 1 + \frac{\tau N c k T}{3\eta} \cdot \alpha, \tag{4}$$

wo

$$\alpha = 2 + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}. \tag{5}$$

Der Auslöschungsvorgang in den Flüssigkeiten ist also zum Unterschied von dem in Gasen nur von den relativen Werten von σ abhängig, und außerdem ist diese Abhängigkeit wenig empfindlich; im Falle $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 1$ ist $\alpha = 4$; wenn $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 3$, wenn also die Radien der beiden Arten der Moleküle sehr verschieden sind, wird $\alpha = 5^1/_3$. Deswegen nehmen wir in den folgenden Erörterungen überall

$$\alpha \sim 5. \tag{6}$$

§ 2. W. West, R. H. Müller und E. Jette* haben neuerdings die Hypothese der Stöße zweiter Art in Flüssigkeiten zur Erklärung der Auslöschungserscheinungen wieder hervorgehoben. Jette und West** beschreiben in diesem Zusammenhang ihre Messungen der löschenden Wirkung von verschiedenen Salzen in den Chininbisulfat- und Uraninlösungen. Die Auslöschungskurven sind quantitativ nicht gedeutet, die Annahme über die Stöße zweiter Art erhält aber eine wichtige Stütze in dem interessanten Befund, daß die Ordnung der auslöschenden Wirkung der verschiedenen Anionen mit der Deformierungsordnung der Ionen zusammenfällt. Aus den Angaben der genannten Arbeit folgt, daß die größte Auslöschung von KJ bewirkt wird***, die übrigen Salze löschen schwächer. Nach der Hypothese der Stöße zweiter Art müssen wir also annehmen, daß nur im Falle von KJ wahrscheinlich jeder Stoß aus-

* Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 294, 1928.

** Ebenda, S. 299.

*** Die große Auslöschung, die im Uranin von $AgNO_3$ hervorgerufen wird, darf man, wie aus der weiter beschriebenen Analyse folgt, einer chemischen Reaktion zuschreiben.

löschend wirkt, bei allen übrigen Salzen sind mehrere Stöße zur Auslöschung nötig. Deswegen kann die Formel (4) nur zur Löschung mit KJ angewandt werden. Die Ergebnisse von West und Jette für Chininbisulfat mit KJ sind in der Tabelle 1 zusammengestellt, indem nach ihren Angaben die in der Formel (4) gebrauchten Größen c, L und L_0/L berechnet sind.

Tabelle 1. Chininbisulfat mit KJ.

c_{KJ} . . .	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$ g/cm³	8,3	16,6	25,0	41,5	83,0
L	0,65	0,47	0,28	0,19	0,105	0,04
L_0/L . .	1,54	2,12	3,58	5,25	9,50	25,0

Wenn man diese Werte graphisch aufträgt, so erhält man (Fig. 1) in Übereinstimmung mit (4) eine leidliche Gerade, nur die letzten Punkte weichen sehr bedeutend von der Geraden ab, was aber vermutlich durch Messungsfehler in diesem sehr lichtschwachen Gebiete zu erklären ist. Aus der Neigung der Geraden läßt sich τ berechnen. Indem in der Formel (4) $T = 290^0$, $\eta = 1{,}08 \cdot 10^{-2}$, $\alpha = 5$, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$, $N = 3{,}6 \cdot 10^{21}$ gesetzt werden, erhält man für Chininbisulfat

$$\tau = 0{,}75 \cdot 10^{-7} \text{ sec.}$$

Wenn die angegebene Deutung richtig ist, so muß man auch wegen der starken Abnahme der Zähigkeit der Lösung mit der Temperatur eine bedeutende Temperaturlöschung von Chininbisulfat mit KJ erwarten. Zur Prüfung dieser Folgerung habe ich die entsprechenden Messungen photometrisch ausgeführt. Die sehr verdünnten Lösungen von Chininbisulfat ($\sim 10^{-5}$ g/cm³) wurden im Quarzgefäß durch Blauuviolglas oder für Ultraviolett durchsichtiges Schwarzglas mit der Hg-Quarzlampe beleuchtet. Die photometrischen Messungen mit einem lichtstarken Photometer wurden mit den gewöhnlichen Maßnahmen gegen das zerstreute Licht vorgenommen. Ein Beispiel der Ergebnisse der Versuche mit der Temperaturauslöschung ist in der Tabelle 2 und Fig. 2 angeführt.

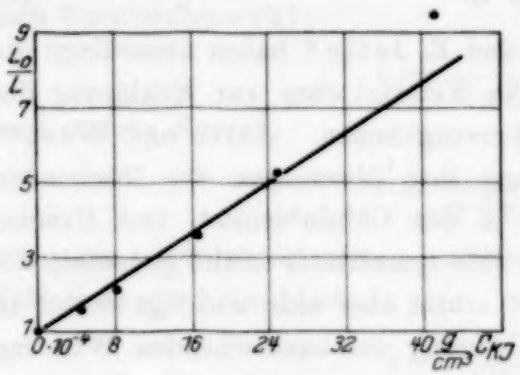


Fig. 1.

Tabelle 2. Chininbisulfat.

t	16⁰	45⁰	95⁰	38⁰
T/η . . .	$2{,}55 \cdot 10^4$	$5{,}3 \cdot 10^4$	$12{,}2 \cdot 10^4$	$4{,}55 \cdot 10^4$
L_0/L . . .	2,47	3,58	7,00	2,85

In diesem Versuche war $c_{KJ} = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ g/cm³. In Abwesenheit von KJ ist $\frac{L_0}{L} = 1$ gesetzt. Die letzte Spalte der Tabelle entspricht der Abkühlung.

Aus der Fig. 2, wo L_0/L und T/η als Koordinaten gewählt sind, ist ersichtlich, daß (4) sich auch betreffs der Einwirkung der Wärme und der Zähigkeit bestätigt. Aus der Neigung der Geraden der Fig. 2 ermittelt man τ zu $1{,}16 \cdot 10^{-7}$ sec, also etwas höher als die oben angeführte Zahl, die aus den Angaben von West und Jette berechnet wurde. Ich habe manche Konzentrations- und Temperaturversuche angestellt, immer, innerhalb der Fehlergrenzen, mit demselben Resultat: $\tau \backsim 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ sec.

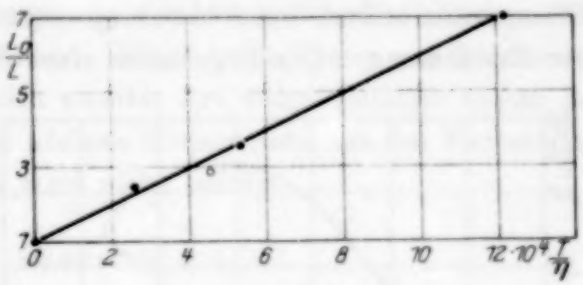


Fig. 2.

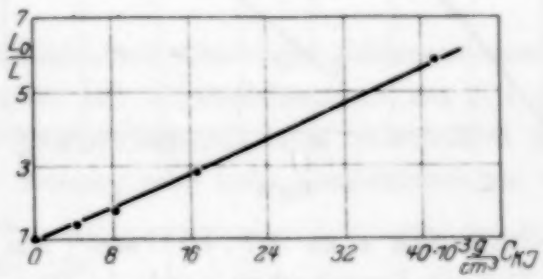


Fig. 3.

Die Messungen von West und Jette für die Auslöschung von Uranin beim Zusatz von KJ sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Auch diesbezüglich bleibt bei der graphischen Darstellung (Fig. 3) die Geradlinigkeit bestehen, mit Ausnahme der letzten Punkte, die wahrscheinlich wenig sicheren Messungen entsprechen.

Tabelle 3.

c_{KJ} . . .	$4{,}15 \cdot 10^{-3}$ g/cm³	8,3	16,6	41,5	83	166
L	0,71	0,56	0,35	0,17	0,055	0,001
L_0/L . .	1,41	1,79	2,85	5,9	18,2	91,0

Die aus der Fig. 3 berechnete Lebensdauer ist.

$$\tau = 5{,}2 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$$

Diese Zahl stimmt ganz gut mit dem von Gaviola* für Uranin im Wasser in sehr verdünnten Lösungen direkt gemessenen Werte

$$\tau = 5{,}0 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$$

* ZS. f. Phys. **42**, 853, 1927; **42**, 862, 1927.

Aus der Polarisation der Fluoreszenz in Glycerin-Wasserlösungen wurde andererseits von F. Perrin* für Fluorescein $4{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec berechnet.

Eine andere Prüfung der Theorie kann noch im Einfluß der Temperatur gesucht werden. Die diesbezüglichen photometrischen Versuche, die ich mit Uranin + KJ angestellt habe, ergaben folgendes: Bei mäßigen Temperaturen, etwa bis 50°, wird das Gesetz (4) befolgt. Von da ab verlangsamt sich die Auslöschung, und bei weiterer Erwärmung wird die Fluoreszenz heller; bei Abkühlung geht die Kurve ganz anders als bei der Erwärmung. Die Ergebnisse eines Versuches sind in Tabelle 4 und in der Fig. 4 angegeben. Es ist klar, daß bei hohen Temperaturen eine chemische Reaktion vor sich geht, wahrscheinlich bildet sich eine Verbindung von J mit Uranin. Der erste geradlinige Teil der Kurve entspricht aber, wie mehrere Versuche zeigten, vollständig der Auslöschung durch Stöße zweiter Art. Aus der Neigung der Geraden in Fig. 4 berechnet sich τ zu $4{,}7 \cdot 10^{-9}$ sec. Als Mittel von 15 Konzentrations- und Temperaturversuchen wurde in Übereinstimmung mit dem oben angeführten Werte von Gaviola $5{,}0 \cdot 10^{-9}$ sec gefunden.

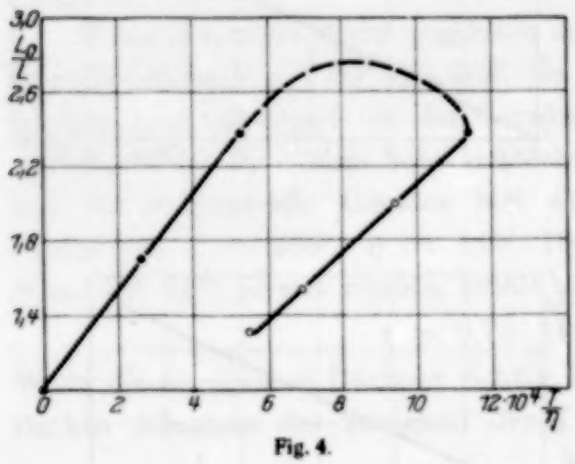


Fig. 4.

Tabelle 4. Uranin + KJ; $c_{KJ} = 6{,}7 \cdot 10^{-3}$ g/cm³.

t	16,5°	45°	90°	77°	57°	47°
T/η	$2{,}6 \cdot 10^4$	5,3	11,4	9,4	6,9	5,5
L_0/L . . .	1,7	2,38	2,38	2,00	1,53	1,31

Die Auslöschung von Uranin durch KJ stellt also ein Beispiel dar, wo zwei verschiedene Agenzien, Stöße und chemische Reaktion, in zwei verschiedenen Richtungen mitwirken, glücklicherweise gelingt es aber diesmal, die beiden Ursachen leicht zu trennen.

Ich habe noch Versuche mit Rhodamin B bei Anwesenheit von KJ ausgeführt. Die Ergebnisse eines Konzentrationsversuches sind in der Tabelle 5 und in der Fig. 5 angeführt.

* Journ. de phys. 7, 390, 1926.

Auch hierbei ist (4) erfüllt, und aus der Neigung der Geraden in der Fig. 5 wird

$$\tau = 2{,}2 \cdot 10^{-9}\,\text{sec}$$

gefunden. Die direkten Messungen von Gaviola für Rhodamin im Wasser ergaben *

$$\tau = 2{,}0 \cdot 10^{-9}\,\text{sec}.$$

Es ist unmöglich, Temperaturversuche mit Rhodamin zu verwirklichen, weil, wie bekannt, sich die Fluoreszenz von reiner Rhodaminlösung bei Erwärmung sehr bedeutend vermindert. Diese Auslöschung von Rhodamin bei Erwärmung hat mit den Stößen zweiter Art wahrscheinlich nichts zu tun. Die Auslöschung, selbst bei kleinen Konzentrationen des Farbstoffs, ist zu stark, und die Formel (4) wird nicht befolgt.

Tabelle 5. Rhodamin B + KJ.

c_{KJ} . . .	0	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$ g/cm³	15,6	32	46
L_0/L . . .	1,00	1,36	1,75	2,64	3,24

Außer den erwähnten Versuchen mit wässerigen Lösungen wurden auch einige orientierende Versuche mit Glycerinlösungen mit KJ ausgeführt. Um aber eine merkliche Auslöschung dabei zu erhalten, sind wegen der großen Zähigkeit der Lösung sehr hohe Konzentrationen von KJ nötig, und Formel (4) kann demzufolge nicht streng angewandt werden. Die Geradlinigkeit bei graphischer Darstellung bleibt auch diesmal erhalten, aber die Konstante in (4) erhält einen anderen, näher unbekannten Wert; das aus der Neigung der Geraden abgeleitete τ wird etwa zehnmal größer als in den wässerigen Lösungen, was durch die direkten Messungen von Gaviola nicht bestätigt wird.

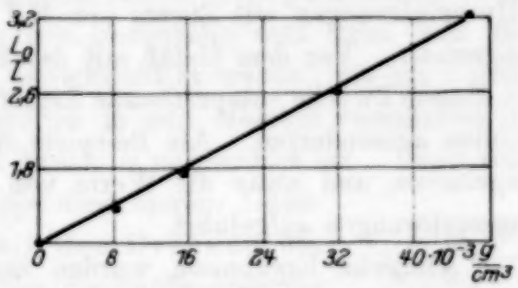


Fig. 5.

Die in diesem Paragraphen angeführten Resultate geben, wie es scheint, einen kaum anfechtbaren Beweis für die Existenz der Auslöschung durch Stöße zweiter Art in Flüssigkeiten, obwohl, was vielleicht noch einmal zu betonen ist, nicht jeder Auslöschungsvorgang auf solche Weise erklärt werden kann. Die Auslöschung in Flüssigkeiten stellt, wenn ihre physikalische Ursache festgestellt ist, andererseits ein einfaches Mittel zur Bestimmung der Lebensdauer der angeregten Zustände dar.

* ZS. f. Phys. **42**, 861, 1927.

§ 3. Die Polarisation der Fluoreszenz gibt ein anderes Mittel zur Bestimmung von τ*. Nach der Formel von F. Perrin ist

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \tau \frac{RT}{v\eta}, \qquad (7)$$

wo p der Polarisationsgrad bei gegebenen Bedingungen ist, p_0 der Grenzwert der Polarisation bei sehr großer Zähigkeit η, v das Molekularvolumen. Nach dieser Formel berechnete F. Perrin, wie erwähnt, für Fluorescein $\tau = 4{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec im Einklang mit den direkten Messungen von Gaviola. Nun wurde von Lewschin** und nachher ausführlich von P. Fröhlich*** nachgewiesen, daß p stark mit der Abnahme der erregenden Wellenlänge λ abnimmt, indem z. B. im Falle von Rhodamin B bei Anregung mit dem näheren Ultraviolett $p = 0$ ist, obwohl bei Anregung mit grünem Licht $p = 0{,}35$ wird. Wenn die angeführte Formel richtig ist, so kann bei gegebenen T und η die Polarisation nur von τ und p_0 abhängen. Zur Erklärung der Abhängigkeit von p von λ kann man erstens vermuten, daß τ eine Funktion von λ ist, und daß im Glycerin bei Zimmertemperaturen (was den gewöhnlichen Versuchsbedingungen entspricht) p noch weit von p_0 entfernt ist (was übrigens wenig wahrscheinlich ist). Zur Prüfung dieser Annahme habe ich die oben geschilderten Versuche mit Uranin und Rhodamin in Wasser sowie auch Glycerinlösungen mit Zusatz von KJ bei Anregung mit verschiedenen λ angestellt. Vor dem Gefäß mit der fluoreszierenden Flüssigkeit wurden zu diesem Zwecke entsprechende Lichtfilter eingeschaltet, die die einzelnen Linien aussonderten. Als Beispiele sind in der Tabelle 6 die Versuchsergebnisse, und zwar die Werte von L_0/L für Uranin- und Rhodaminwasserlösungen aufgeführt.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch für Glycerinlösungen erhalten. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird τ von λ innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig, obwohl die Polarisation im Falle von Rhodamin beim Übergang von 546 zu 360 mμ nach Fröhlich von 0,35 auf 0,0 abfällt.

Diese Tatsache zwingt also zu der Annahme, daß p_0 von λ abhängen muß. Der Grenzwert p_0 kann aber nach den bisher vorgeschlagenen Theorien**** nur durch die optische Anisotropie des Moleküls bedingt

* W. S. Lewschin, ZS. f. Phys. **32**, 307, 1925; F. Perrin, l. c.

** ZS. f. Phys. **26**, 278, 1924.

*** Ebenda **35**, 197, 1926.

**** S. I. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923; W. L. Lewschin, ebenda **32**, 307, 1925; F. Perrin, C. R. **180**, 581, 1925; **182**, 219, 1926; Journ. de phys. **7**, 390, 1926.

werden, indem je nach dem Grade dieser Anisotropie τ von $^1/_7$ bis $^1/_2$ sich ändern kann. Eine vollkommene Depolarisation bei sehr großen Zähigkeiten, wie es in den Versuchen von Fröhlich vorkommt, ist von diesem Standpunkt aus unbegreiflich, andererseits ist es wenig verständlich, wie die optische Anisotropie überhaupt von λ abhängen kann. Man muß noch einen anderen Parameter einführen, der p_0 mitbestimmt und der von der anregenden Wellenlänge abhängig ist.

Tabelle 6. Uranin + KJ.

λ \ c_{KJ}	0	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$ g/cm³	9,0	17,6	30,0	49,0
435 mμ . . .	1,00	1,55	2,15	2,80	4,40	9,50
360 mμ . . .	1,00	1,52	2,02	3,03	4,60	9,20

Rhodamin B + KJ.

λ \ c_{KJ}	0	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$ g/cm³	15,6	32	46
546 mμ . . .	1,00	1,36	1,59	2,50	3,25
360 mμ . . .	1,00	1,36	1,75	2,64	3,24

In diesem Zusammenhang möchte ich eine mechanische Wirkung des anregenden Lichtes erwähnen, die gerade für die komplizierten Moleküle nach der Lichtquantentheorie von Bedeutung sein kann, und die, soweit ich weiß, bisher noch nicht berücksichtigt wurde. Es kann wohl sein, daß die „Fluorophor"-Atomgruppe in dem Molekül exzentrisch in Beziehung zum Massenzentrum des Moleküls angeordnet ist. Dann muß die von dem in der Fluorophorgruppe absorbierten Lichtquant gelieferte Bewegungsgröße h/λ eine Drehung des ganzen Moleküls zur Folge haben. Um die Größenordnung des Drehungswinkels zu schätzen, nehmen wir den einfachsten Fall eines komplizierten Gasmoleküls, dessen Massenzentrum O punktförmig gedacht wird; die übrige Masse m soll der Fluorophorgruppe A zukommen (Fig. 6), die sich im Abstande d von O befindet. Dann wird das Molekül während der Anregungszeit τ um den Winkel

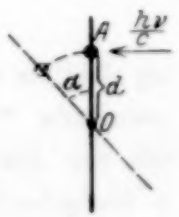


Fig. 6.

$$\alpha = \frac{h\tau}{\lambda m d} \tag{8}$$

gedreht, oder allgemeiner:

$$\alpha = \frac{h\tau d}{\lambda J} \tag{9}$$

(J = Trägheitsmoment). Probeweise nehmen wir

$$\tau = 5 \cdot 10^{-9}, \quad \lambda = 5 \cdot 10^{-5}, \quad m = 5 \cdot 10^{-23}, \quad d = 10^{-8},$$

so wird $\alpha \sim 1{,}3$, was etwa 75^0 entspricht. Es ist leicht zu ersehen, daß diese Drehung sich als ein depolarisierender Faktor äußern muß, und daß die Polarisation desto kleiner wird, je kleiner die anregende Wellenlänge ist. Der aus der Anisotropie des Moleküls berechnete Grenzwert der Polarisation p_0 kann im Falle der Existenz einer solchen mechanischen Wirkung des Lichtes in Gasen nie erreicht werden. Qualitativ entsprechen diese Folgerungen den experimentellen Angaben im Falle der Polarisation der Fluoreszenz in den flüssigen Medien: p nimmt bei den kleineren anregenden Wellen ab, und der maximal mögliche Polarisationsgrad 0,50 wird nie erreicht. Aber es ist verfrüht, diese allgemeinen Überlegungen ohne weiteres auf den Fall der Flüssigkeiten zu übertragen. Eine nähere Erörterung dieser Hypothese, die ich nur mit allem Vorbehalt erwähne, behalte ich mir für eine spätere Mitteilung vor.

Die in diesem Artikel beschriebenen Versuche sind im Moskauer Institut der Physik und der Biophysik ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff, möchte ich für das bereitwillige Entgegenkommen meinen wärmsten Dank aussprechen.

Moskau, Dezember 1928.

Die zeitliche Quantelung der Bewegung.

Von **Gottfried Beck** in Zürich.

(Eingegangen am 19. Januar 1929.)

Definition des Zeitelements χ als diejenige Zeitspanne, die ein Elektron braucht, um sich um seinen Durchmesser zu bewegen. Aufstellung des Postulats, daß allen Bewegungen die Lichtgeschwindigkeit zugrunde liegt; Unterlichtgeschwindigkeiten lösen sich auf in intermittierende Ruhepausen über ein Zeitelement oder ganze Vielfache davon und Bewegungselemente mit Lichtgeschwindigkeit. Ableitung der Elementareinheit der Länge $1{,}31 \cdot 10^{-13}$ cm. Kontrolle durch Einsetzen in die Dimensionen von χ, h, e, μ, C. Verhältnis von Protonen- und Elektronenmasse, ausgedrückt durch die elektrischen Grundbegriffe m, e, h, R, c. Ableitung der Beziehungen der Gravitationskonstante C zu den elektrischen Grundeinheiten e, m, c, h, R. Ableitung einer logarithmischen Formel für die Beschleunigung; darauf fußend Erklärung für die Zunahme der Masse eines Körpers bei der Geschwindigkeitszunahme.

Es sind schon mehrfach Gedanken geäußert worden über ein kleinstes Zeitelement in Analogie zu anderen physikalischen Grundbegriffen, ohne daß diese Idee jedoch weiter ausgeführt worden wäre. Erst in jüngster Zeit hat Pokrowski in einer interessanten Mitteilung* dieses Zeitelement zu bestimmen vermocht und einige Schlüsse daraus gezogen. In dieser Arbeit ist der Versuch unternommen worden, diese Gedanken weiter zu führen.

Definition: Wir definieren als Einheit der Zeit diejenige Zeitspanne, die ein Elektron braucht, um sich um seinen Durchmesser zu verschieben, und bestimmen so unter Zugrundelegung eines Durchmessers des Elektrons von $1{,}31 \cdot 10^{-13}$ cm:

$$1 \text{ Chron} = 4{,}37 \cdot 10^{-24} \text{ sec}.$$

Wir machen die Annahme, daß sich alle Naturvorgänge zeitlich gequantelt, d. h. nur während ganzer Vielfache von Chronen** abspielen.

Ferner postulieren wir, daß es nur eine Geschwindigkeit, mit der sich Naturgänge vollziehen, gebe, nämlich die Lichtgeschwindigkeit c.

Es folgt aus diesen Sätzen, daß sich eine Unterlichtgeschwindigkeit in eine intermittierende Folge von Bewegungselementen während einer gewissen Anzahl Chronen und dazwischen tretende Ruhepausen, Achronen, auflöst. Je rascher eine Bewegung, desto mehr überwiegen die Bewegungs-

---

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **51**, 737, 1928.

** Thomson hat schon ähnliche Gedanken über ein Zeitelement geäußert und dies (Chronon) zu 10^{-21} sec angenommen. Hier sei die kürzere und bequemere Benennung Chron verwendet.

elemente gegenüber den Ruhepausen, und als obere Grenze erhalten wir als selbstverständlich die Lichtgeschwindigkeit dann, wenn die Bewegung keine Ruhepause mehr enthält, die Bewegungselemente sich ununterbrochen folgen. Wenn wir mit — die Bewegungsphase, mit . die Ruhepause darstellen, so ergibt sich folgendes Bild der Bewegung:

– . . . . . – gleichförmige Bewegung,
– . . . . . – beschleunigte Bewegung.

Die makroskopische Geschwindigkeit ist also

$$v = \frac{b\,\lambda_0}{a\,\chi} = \frac{b}{a}\,\lambda_0\,\nu_0, \tag{1}$$

d. h. Anzahl b zurückgelegter Wegelemente λ_0 [künftig mit Odon (*hodos* der Weg) bezeichnet] pro Summe a der Chronen χ, gezählt vom Beginn der Bewegung bis zu deren Schluß.

Zu welchen Konsequenzen führt diese Auffassung? Zunächst die Bestimmung des Chrons; dessen genauer Wert läßt sich aus der Einsteinschen Beziehung

$$h\,\nu_0 = M c^2 \tag{2}$$

berechnen. Es sei h die Plancksche Konstante, ν_0 sei die Grenzfrequenz (nach Pokrowski), M die Masse des Protons, c die Lichtgeschwindigkeit. Dann haben wir

$$\nu_0 = \frac{M c^2}{h} = \frac{1{,}66 \cdot 10^{-24}\ 9 \cdot 10^{20}}{6{,}55 \cdot 10^{-27}}$$

und finden als Grenzfrequenz $\nu_0 = 2{,}30 \cdot 10^{23}$ sec.

Dem entspricht als Zeitelement

$$1\ \text{Chron} = 4{,}37 \cdot 10^{-24}\ \text{sec}.$$

Durch Einsetzen in $h\,\nu_0$ erhalten wir als Grenzenergie

$$1\ \text{Ergon} = 1{,}50 \cdot 10^{-3}\ \text{Erg}$$

und durch Multiplikation der Lichtgeschwindigkeit c als kleinste physikalische Wegstrecke

$$1\ \text{Odon} = 1{,}31 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}.$$

Aus der Beziehung Kraft × Weg finden wir als oberste Einheit der Kraft

$$1\ \text{Dynon} = 1{,}20 \cdot 10^{10}\ \text{Dynen}.$$

Aus der $h\,\nu_0$-Beziehung finden wir, unabhängig von der Definition des Chrons als Betrag des Wegelements, wiederum den Durchmesser eines Elektrons. Es ist also die Lichtgeschwindigkeit c durch das Zeitelement mit dem Durchmesser des Elektrons ursächlich verknüpft, den wir hier auf ganz anderen Überlegungen gefunden haben, als es in der Definition geschah.

Da der Durchmesser des Wasserstoffkerns etwa $2 \cdot 10^{-13}$ cm mißt, stimmt der Radius fast überein mit dem Betrag eines Odons. Dieses letztere wäre also gleichsam das Urmaß der Natur, und alle physikalischen Dinge besäßen als räumliche Ausdehnung ganze Vielfache davon.

Planck hat den Versuch unternommen, ein natürliches Einheitensystem aufzustellen, indem er die Größen c (Lichtgeschwindigkeit), C (Gravitationskonstante $6{,}674 \cdot 10^{-8}\ \frac{l^3}{M t^2}$), h (Wirkungsquantum) und k ($1{,}346 \cdot 10^{-16}\ \frac{M l^2}{t^2\ \mathrm{Grad}}$) $= 1$ setzt. Es ist nun immerhin eine Willkürlichkeit, die Lichtgeschwindigkeit $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec $= 1$ zu setzen, zudem ist die für die Masse abgeleitete Einheit $5{,}37 \cdot 10^{-5}$ g als „Einheit" unverständlich, und seine abgeleitete Einheit der Temperatur $3{,}60 \cdot 10^{32}$ Grad C kann nach Pokrowski überhaupt nicht erreicht werden, auch nicht aus theoretischen Überlegungen, da deren Höchstgrenze etwa 10^{12} Grad C beträgt. Einfacher und natürlicher werden die Verhältnisse, wenn man die oben abgeleiteten Einheiten: das Chron, das Odon und das Proton, als Einheiten in die Dimensionen einsetzt. Wir erhalten:

h Wirkungsquantum $l^2 m t^{-1}$ $\dfrac{1{,}69 \cdot 10^{-26}\ 1{,}66 \cdot 10^{-24}}{4{,}3 \cdot 10^{-24}}$

$= 6{,}6 \cdot 10^{-27}$ statt $6{,}5 \cdot 10^{-27}$,

e el. Elementarquantum $l^{\frac{3}{2}} m^{\frac{1}{2}} t^{-1}$ $\dfrac{4{,}72 \cdot 10^{-20}\ 3 \cdot 10^{-14}}{4{,}37 \cdot 10^{-24}}$

$= 3{,}22 \cdot 10^{-10}$ statt $4{,}77 \cdot 10^{-10}$,

μ Magneton $l^{\frac{5}{2}} m^{\frac{1}{2}} t^{-1}$ $\dfrac{6{,}18 \cdot 10^{-33}\ 3 \cdot 10^{-14}}{4{,}37 \cdot 10^{-24}}$

$= 0{,}4 \cdot 10^{-23}$ statt $18{,}5 \cdot 10^{-22}$*,

C Gravitationskonstante $l^3 m^{-1} t^{-2}$ $\dfrac{2{,}27 \cdot 10^{-39}}{1{,}66 \cdot 10^{-24}\ 18 \cdot 10^{-48}} = 8{,}0 \cdot 10^{44}$,

und mit Berücksichtigung von $6{,}67 \cdot 10^{-8}$ gibt es $5{,}4 \cdot 10^{38}$ oder

$3{,}38 \cdot 10^{-8}$ statt $6{,}67 \cdot 10^{-8}$.

$c \cdot R$ Rydbergfrequenz t^{-1} $1{,}5 \cdot 10^{-8}$/Chron.

Die Bedeutung dieses Zeitelements für den Aufbau der materiellen Körper läßt sich sehr einfach an dem Verhältnis Protonen- zu Elektronen-

* Wenn wir $M^{\frac{1}{2}}$ statt $m^{\frac{1}{2}}$ einsetzen, erhalten wir den genauen Wert $18{,}5\ 10^{-22}$ des Weissschen Magnetons.

masse zeigen. Durch Verknüpfung der Rydbergfrequenz nach der Bohrschen Theorie

$$c \cdot R = \nu_1 = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \tag{3}$$

mit (2) erhalten wir

$$\nu_1 M c^2 = \frac{h \nu_0 2\pi^2 m e^4}{h^3}$$

oder

$$\frac{M}{m} = \left(\frac{\pi e^2}{hc}\right)^2 \frac{2\nu_0}{\nu_1}. \tag{4}$$

Der Quotient der Protonenmasse zur Elektronenmasse ist hier durch lauter universelle Konstanten ausgedrückt. Er ist proportional dem Quotienten der Grenzfrequenz/Rydbergfrequenz, wohl im Sinne der heutigen Theorie der Materiewellen aufzufassen. Der Ausdruck auf der rechten Seite ergibt den numerischen Wert 1862 statt 1847. Der gravitierenden Masse entspricht demnach eine Frequenz, bei der auf jedes Chron eine Schwingung erfolgt; der Elektronenmasse entspricht eine solche, bei der im Grundzustand auf $7{,}0 \cdot 10^7$ Chronen eine Schwingung erfolgt. Es ist dies auch das Maximum der Frequenzen, die es unter dem Einfluß einer elektrischen Elementarladung ausstrahlen kann, die Rydbergfrequenz.

Gleichung (4) läßt sich weiter vereinfachen:

$$M : m = \frac{2\nu_0}{\nu_1} : \left(\frac{hc}{\pi e^2}\right)^2 = \frac{2\nu_0}{\nu_1} : \left(\frac{hcR}{\pi Re^2}\right)^2 = \frac{2\nu_0}{\nu_1} : \frac{\nu_1^2}{\left(\frac{\pi Re^2}{h}\right)^2}.$$

Der Nenner des letzten Bruches hat die Dimension einer Frequenz. Wir assoziieren nun der Energie $\pi R e^2$ eine Frequenz ν_e derart, daß

$$h\nu_e = \pi R e^2,$$

und finden:

$$M : m = 2\nu_0 \nu_e \nu_e : \nu_1^3 = 2\lambda_1^3 : \lambda_0 \lambda_e \lambda_e = 2\lambda_0 \lambda_e' \lambda_e' : \lambda_1^3.$$

Indem wir das letzte Verhältnis durch den numerischen Wert des Quotienten $\left(\frac{\nu_0}{\nu_1}\right)^3$ dividieren und berücksichtigen, daß λ_0 als kleinste Weglänge nicht mehr weiter geteilt werden kann, daß also $\lambda_e'^2$ allein zu kürzen ist, bekommen wir

$$M : m = 2\lambda_0 \lambda_e^2 : \lambda_0^3. \tag{4a}$$

Wir finden also das überraschende Resultat, daß sich die Masse des Protons zu der des Elektrons verhält wie die zugehörigen Volumina,

denn nicht anders können wir die dreidimensionalen Produkte λ_0, λ_e^2 und λ_0^3 deuten*.

Wir haben λ_0 ja als kleinste physikalische Länge bereits definiert. Als Wert für λ_e finden wir $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm (aus $\nu_e = 8{,}13 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$) und für λ_e $3{,}98 \cdot 10^{-12}$ cm. Weiter entnehmen wir der Gleichung (4a), daß die Energiedichte im Proton und im Elektron die gleiche ist, da Masse ja Energie repräsentiert. Da Proton und Elektron gewisse singuläre Punkte im Raum (des elektromagnetischen Feldes) darstellen, würde das bedeuten, daß sich die Gesamtenergie über den Raum gleichmäßig verteilt, daß also der Quotient Energie/Raum universell konstant ist**. Man hat das etwa so zu interpretieren, daß dem Raum eine gewisse Energie innewohnen muß, um physikalisch existieren zu können, d. h. um sich unseren Sinnen bemerkbar machen zu können. Es gibt strenggenommen keinen Energietransport, sondern es bewegt sich nur ein geometrisches Bild durch den Raum.

Wir haben oben das elektrische Elementarquantum durch eine Frequenz $\nu_e = 8{,}13 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$ charakterisiert. Es erfolgt hier eine Schwingung auf 271 Chronen, also doppelt soviel, als bei der Bewegung des Elektrons um den Kern, wo auf ein zurückgelegtes Odon 136 Ruhepausen folgen. Es wird demnach das Elektron durch je zwei von der elektrischen Ladung des Kernes ausgehende Schwingungen um ein Odon weitergerückt, ganz in Analogie zu einer elektrischen Uhr, deren Minutenzeiger durch einen alle Minuten sich schließenden Strom um $^1/_{60}$ des Umfanges gedreht wird, in der Zwischenzeit aber vollständig stillsteht.

Aus dem Vergleich der Umlaufszahl des Elektrons und der zur entsprechenden Bahn gehörenden Frequenz

$$\omega = \frac{4\pi^2 m e^4}{n^2 h^3} \quad \text{und} \quad c \cdot R = \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^3}$$

ersehen wir, daß dem Verlust von Energie durch Strahlung einer bestimmten Frequenz beim Springen eines Elektrons ein Gewinn an kinetischer Energie gegenübersteht durch Erhöhung der Zahl der Umläufe des Elektrons, derart, daß dem Verlust einer Frequenz die Erhöhung der Zahl der Umläufe um

---

* Es ist mir wohl bewußt, daß dieser Schluß nicht absolut folgen muß aus dem Verhältnis der rechten Seite von (4a). Dennoch scheint er mir am naheliegendsten zu sein, namentlich im Hinblick auf die Form von (4). Dadurch werden die folgenden Bemerkungen etwas hypothetisch. Immerhin scheint mir die Diskussion der Frequenz ν_e weiter unten eine Stütze dieser Auffassung zu sein.

** Vgl. die Dimensionsbetrachtung ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. **154**, 299, 1926.

2 entspricht, mit anderen Worten, es gewinnt das Elektron an kinetischer Energie, was es an potentieller verliert. Es ist folglich

$$h\nu_1 = \tfrac{1}{2} m v^2$$

oder $$6{,}5 \cdot 10^{-27} \cdot 3{,}3 \cdot 10^{15} = \tfrac{1}{2} \cdot 9 \cdot 10^{-28} \cdot 4{,}8 \cdot 10^{16},$$

$$2{,}14 \cdot 10^{-11} = 2{,}16 \cdot 10^{-11}.$$

Die Totalenergie des Elektrons ist somit von seiner Lage im Raum gegenüber dem positiven Proton unabhängig, was mit dem oben diskutierten Quotienten Energie/Raum übereinstimmt.

Der Formel (4a) können wir entnehmen, daß das Elektron ein räumlich symmetrisches Gebilde darstellt, daß dagegen beim Proton ein Körper vorliegt, dessen Achsen sich verhalten etwa wie 1 : 8 : 8. Wir können hierbei an ein Rotationsellipsoid denken und vielleicht gewisse Eigenschaften des periodischen Systems damit in Zusammenhang bringen.

In gleicher Weise wie die Protonen- und Elektronenmasse läßt sich die Gravitationskonstante C durch die elektrischen Einheiten e, m, h, c mit Hilfe des Zeitelements darstellen. Wir schreiben das Newtonsche Gravitationsgesetz in der Dimensionalform

$$M \cdot M = \frac{1}{C} \cdot \frac{l^3 m}{t^2}. \tag{5}$$

Die Anziehung der Gravitationsmassen M (Masse eines Protons) setzen wir gleich einer elektrischen Kraft (m also Elektronenmasse). Die Gravitationskonstante C ist $6{,}67 \cdot 10^{-8} \frac{l^3}{M t^2}$, also

$$M \cdot M = 1{,}5 \cdot 10^7 \frac{M t^2}{l^2 \lambda_0} \cdot \frac{\lambda_0 l^2 m}{t^2}. \tag{5a}$$

Wir ordnen nun der Gravitationsmasse M im Sinne von (2) die Grenzgeschwindigkeit c zu (d. h. im ersten Bruch auf der rechten Seite ersetzen wir $\frac{t^2}{l^2}$ durch $\frac{1}{c^2}$), der Elektronenmasse die vorläufig unbekannte v_1 und erhalten

$$\frac{M}{m} = 1{,}5 \cdot 10^7 \frac{v_1^2}{c^2}. \tag{6}$$

Daraus berechnen wir für v_1 $3{,}3 \cdot 10^7$ cm statt $2{,}3 \cdot 10^7$ cm * für die der Rydbergfrequenz entsprechenden, auf der innersten Bahn auftretende Geschwindigkeit.

---

* Unsere Gravitationskonstante Seite 677 ist um die Hälfte zu klein, damit hängt zusammen, daß der Wert für v_1 hier $\sqrt{2}$ mal zu groß ausfällt.

Der numerische Wert von C ist nach (6) gegeben durch

$$C_n = \frac{m v_1^2}{M c^2} = \frac{2 \nu_0}{\nu_1} \cdot \left(\frac{\pi e^2}{h \nu_1}\right)^2 = 3{,}44 \cdot 10^{-8}. \tag{7}$$

Der richtige Ausdruck lautet nach (5a):

$$C = 2 \left(\frac{\pi e^2}{h \nu_1}\right)^2 \cdot \frac{\nu_0 \lambda_0 c^2}{\nu_1 M} = \frac{\lambda_0 c^4}{4 \pi^2 m v^2} = 2{,}6 \cdot 10^{38} \text{ statt } 5{,}4 \cdot 10^{38}. \tag{8}$$

Noch einfacher sind folgende Ausdrücke für C. Wir ersetzen v_1, die Geschwindigkeit des Elektrons im Grundzustand, durch die Bohrsche Beziehung

$$v_1 = \frac{2 \pi e^2}{h}$$

und erhalten

$$C = \frac{\lambda_0 c^4 h^2}{4 \pi^2 m e^4 2 \pi^2} = \frac{\lambda_0 c^3}{4 \pi^2 h R} = \frac{c^5}{4 \pi^2 h \nu_1 \nu_0}, \tag{9}$$

und indem wir im letzten Ausdruck $h \nu_0$ ersetzen nach (2):

$$C = \frac{c^3}{4 \pi^2 M \nu_1} = \frac{c^3}{\left(\frac{2 \pi^2 e^2}{h c}\right)^2 2 m \nu_0} = 2{,}7 \cdot 10^{38}. \tag{10}$$

Dieser numerische Wert unterscheidet sich durch den Faktor 2 von dem auf Seite 377 gefundenen. Es läßt sich somit die Gravitationskonstante auf rein elektrische Größen zurückführen mit Hilfe des Zeitelements bzw. der dazugehörigen Frequenz oder des Wegelements. Das heißt nichts anderes, als daß die Gravitationskraft in elektrischen Kräften ihren Ursprung hat. Die Erscheinungen, die der Gravitation zugrunde liegen, sind wie die elektrischen gequantelt, jedoch viel feiner (der Größenordnung nach etwa $\nu_0 : \nu_1 = 10^7$ mal kleiner), weshalb dies den Experimentatoren bis jetzt entgangen ist.

Untersuchen wir noch kurz die beschleunigte Bewegung. Als gleichförmig beschleunigte Bewegung fassen wir dann eine Bewegung auf, wenn sie auf eine bestimmte Anzahl b Odonen einen Zuwachs db von einem oder mehreren Wegelementen erfährt, gemessen über eine Zeitspanne von a Chronen.

$$\frac{dv}{a\chi} = \frac{db}{\chi^2 b \lambda_0}.$$

Um das negative Vorzeichen bei der Integration zu vermeiden, nehmen wir die zu a komplementären Ruhepausen und erhalten

$$b = \frac{1}{\chi^2} \ln \frac{a - b}{a - b'}. \tag{11}$$

Dabei bedeutet $a - b$ die Zahl der bewegungsfreien Chronen über eine gewisse Zeitstrecke im Anfang der Bewegung, $a - b'$ die Zahl der bewegungsfreien Chronen nach der Beschleunigung über dieselbe Zeitstrecke. Diese ist also proportional dem Logarithmus des Quotienten der bewegungsfreien Chronen vor und nach der Beschleunigung. Bei kleinen Differenzen ist diese Fassung mit der gewöhnlichen identisch. Erst bei großen Geschwindigkeitszunahmen fallen die Werte auseinander, und die Kraft, einer Masse die Beschleunigung bis zur Lichtgeschwindigkeit zu erteilen, wird unendlich groß, d. h., kann praktisch nicht erreicht werden, was mit der Erfahrung bekanntlich übereinstimmt. Es ist auch nicht nötig, eine mit wachsender Beschleunigung zunehmende Masse anzunehmen, dies folgt vielmehr ungezwungen aus der logarithmischen Abhängigkeit der Kraft von der Beschleunigung. Es folgt ferner aus dem Gesagten, daß eine Kraft nur während einer Ruhepause auf ein Massenteilchen einwirken kann. Wenn es in Bewegung ist, mit der Geschwindigkeit c über einen oder mehrere Odonen, kann ihm keine positive Beschleunigung erteilt werden. Im Falle der ununterbrochenen Bewegung, also makroskopisch Lichtgeschwindigkeit, kann also keine Kraft mehr positiv beschleunigend einwirken.

Es ist klar, daß für die meisten physikalischen und chemischen Vorgänge, selbst für viele atomare, die zeitliche Quantelung ohne Belang ist, da deren Feinheit viel zu gering ist, um sich bemerkbar zu machen. Dagegen wird man bei Vorgängen, die sich im Atomkern selbst abspielen, die Struktur der Zeit unbedingt berücksichtigen müssen. Es gilt dies namentlich für den radioaktiven Zerfall. Wir haben gesehen, daß dem Proton Lichtgeschwindigkeit zugeschrieben werden muß. Ganz trifft dies jedoch nicht zu. Wenn man nach (11) die Beschleunigung berechnet, die einem Elektron gegeben werden muß, damit es die Masse des Protons besitzt, so kommt man zu ungeheuer hohen Zahlen. Es handelt sich um Potenzen von 10 mit dreistelligen Exponenten. Das heißt, auch hier tritt auf eine ungeheure Zahl von ununterbrochenen Bewegungselementen einmal eine Ruhepause ein, wo der Kern Gelegenheit hat, sich umzuwandeln. Für unsere Vorstellungen ist der Atomkern des Wasserstoffs jedoch vollkommen beständig. Bei höheren Atomkernen können infolge der Massendefekte häufiger Ruhepausen eintreten, so daß der radioaktive Zerfall öfters stattfinden kann. Es muß die Geschwindigkeit der ausgestrahlten α- und β-Teilchen in ursächlichem Zusammenhang stehen mit der Dauer des radioaktiven Zerfalls.

Zürich, Gerichtl.-Mediz. Institut der Universität.

Zur Einordnung des neuen Einsteinschen Ansatzes über Gravitation und Elektrizität.

Von **Hans Reichenbach** in Berlin.

(Eingegangen am 22. Januar 1929.)

§ 1. Der neue Einsteinsche Raumtyp mit Fernparallelismus läßt sich als eine Spezialisierung des Weyl-Eddingtonschen Raumes auffassen, die auf der Vertauschbarkeit von Spezialisierungen beruht; er ist nicht ein Spezialfall des Riemannschen Raumes, sondern diesem logisch nebengeordnet. § 2. Der Erkenntniswert einer einheitlichen Feldtheorie wird untersucht.

§ 1. Die geometrische Grundlage. Der neue Versuch Einsteins*, durch Abänderung der Riemannschen Geometrie zu einem Raumtyp zu gelangen, in dem neben der Gravitation auch die Elektrizität gefaßt werden kann, könnte die Vermutung erwecken, daß es sich hier um eine von der bisher entwickelten geometrischen Theorie noch nicht erfaßte Begriffsbildung handelt; insbesondere möchte man nach dem paradoxen Titel, der Riemann-Geometrie und Fernparallelismus vereinigt, vermuten, daß es sich hier um ein bisher nicht gekanntes Zwischengebilde zwischen Riemannscher und euklidischer Geometrie handelt. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr der neue Einsteinsche Raum in dem Gebäude der Weyl-Eddingtonschen Geometrie bereits seine genau zu kennzeichnende logische Stelle besitzt.

Ich möchte zu diesem Zwecke an eine Darstellung** anknüpfen, in der ich den erweiterten Raumbegriff, unter Benutzung Eddingtonscher Rechnungen, in seinem logischen Aufbau entwickelt habe. Der entscheidende Grundgedanke Weyls in seiner Erweiterung scheint mir der zu sein, daß er die Unabhängigkeit der durch die $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ gegebenen Verschiebungsoperation von der durch die $g_{\mu\nu}$ gegebenen Metrik erkannte; auf diesen Gedanken läßt sich die allgemeine Behandlung des Raumproblems aufbauen. Man denke sich, nachdem durch ein Koordinatensystem die topologische Ordnung aller Raumpunkte festgelegt ist, zwei Funktionensysteme $g_{\mu\nu}$ und $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ willkürlich vorgegeben; das eine soll die Metrik definieren durch

$$ds^2 = g_{\mu\nu}\, dx^{\mu}\, dx^{\nu}, \tag{1}$$

* A. Einstein, Riemann-Geometrie mit Aufrechterhaltung des Begriffes des Fernparallelismus. Berl. Ber. 1928, Phys.-Math. Kl., Heft XVII. Zitiert als E. I. A. Einstein, Neue Möglichkeit für eine einheitliche Feldtheorie von Gravitation und Elektrizität. Berl. Ber. 1928, Phys.-Math. Kl., Heft XVIII. Zitiert als E. II.

** H. Reichenbach, Philosophie der Raum-Zeit-Lehre, Berlin, de Gruyter, 1928, Anhang. Zitiert als Ph.

das zweite soll die Verschiebung eines Vektors A^τ definieren durch

$$dA^\tau = \Gamma^\tau_{\mu\nu} A^\mu dx^\nu. \tag{2}$$

Die beiden Operationen betreffen im allgemeinen verschiedene Gegenstände, da z. B. die Metrik über den Richtungsvergleich nichts aussagt, während andererseits die Verschiebung keine Maßzahl der Vektorlänge liefert; sie können sich aber treffen, wenn die Länge zweier Vektoren A^τ und $A^{*\tau}$ an verschiedenen Orten verglichen wird. Die Metrik liefert nämlich einen Längenvergleich durch die Beziehung

$$l^2 = g_{\mu\nu} A^\mu A^\nu, \tag{3}$$

$$l^* - l = \sqrt{g_{\mu\nu} A^\mu A^\nu} - \sqrt{g^*_{\mu\nu} A^{*\mu} A^{*\nu}}, \tag{4}$$

während die Verschiebung derartige Vektoren durch die Beziehung

$$A^{*\tau} - A^\tau = \int_s \Gamma^\tau_{\mu\nu} A^\mu dx^\nu \tag{5}$$

vergleicht (wobei das letztere Integral vom Wege s abhängt). Im allgemeinen werden sich beide Operationen hier widersprechen, d. h. es kann z. B. nach (5) $A^{*\tau} - A^\tau = 0$ sein, während nach (4) $l^* - l \neq 0$ ist. Will man einen „ausgeglichenen Raum“ erhalten, in dem solche Widersprüche ausgeschlossen sind, so bieten sich zwei Wege dar: entweder man macht die Verschiebung zum beherrschenden Prinzip, indem man der Metrik die Funktion des Längenvergleichs an verschiedenen Orten nimmt und nur die Verhältnisse der $g_{\mu\nu}$ benutzt, oder man macht die Metrik zum beherrschenden Prinzip, indem man der Verschiebung die Bedingung vorschreibt, daß sie die Länge des Vektors, unabhängig vom Wege, ungeändert läßt. Den ersten Raumtyp nenne ich Verschiebungsraum, den zweiten metrischen Raum†.

Während die bisherigen Ansätze von Weyl, Eddington und Einstein den Verschiebungsraum benutzten oder sogar sich mit einem unausgeglichenen Raumtyp zufrieden gaben, benutzt der neue Einsteinsche Ansatz den metrischen Raum, und dies soll im folgenden gezeigt werden.

Der metrische Raum ist durch die Bedingung

$$d(l^2) = 0 \tag{6}$$

gekennzeichnet, welche nach Eddington auf die Beziehung

$$K_{\mu\nu,\sigma} = \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\sigma} + \Gamma_{\mu\sigma,\nu} + \Gamma_{\nu\sigma,\mu} = 0 \tag{7}$$

† Ph., § 47.

führt. Es ist von großer Bedeutung, daß diese Bedingung noch nicht auf den Riemannschen Raum führt; dieser liegt erst vor, wenn noch die weitergehende Bedingung

$$\Gamma^{\tau}_{\mu\nu} = \Gamma^{\tau}_{\nu\mu} \tag{8}$$

hinzutritt. Dann erst ergibt sich nämlich aus (7) der bekannte Wert

$$\Gamma^{\tau}_{\mu\nu} = -\begin{Bmatrix}\mu\nu\\ \tau\end{Bmatrix}. \tag{9}$$

Der allgemeine metrische Raum ist aber vom Riemannschen Raum verschieden; der Riemannsche Raum ist die durch (8) gegebene Spezialisierung des metrischen Raumes*.

Der Gedanke Einsteins in E. I besteht nun darin, eine andere Spezialisierung des allgemeinen metrischen Raumes als (8) zu benutzen. Er verlangt nämlich, daß neben der Beziehung (6) bzw. (7) noch die Integrabilität der durch (2) gegebenen Richtungsübertragung gelten soll. Gewöhnlich benutzt man diese weitergehende Forderung erst, wenn man vom Riemannschen Raum zum euklidischen Raum übergeht, also eine über (8) bzw. (9) hinausgehende Spezialisierung der $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ sucht. Der Gedanke Einsteins dagegen läßt sich dahin aussprechen, daß man diese Forderung neben (6) bzw. (7) schon aufstellen kann, ohne daß man die Symmetrieforderung (8) aufstellt.

Die mathematische Formulierung dieser Forderung läßt sich mit den bekannten Hilfsmitteln ohne weiteres geben. Soll Längen- und Richtungsübertragung integrabel sein, so bestimmt ein in P aufgestellter Vektor in jedem anderen Orte einen und nur einen „kongruenten" Vektor, ohne Bezugnahme auf einen Verbindungsweg. Die partielle Ableitung dieses Vektorfeldes nach den Koordinaten ist nach (2) gegeben durch

$$\frac{\partial A^{\tau}}{\partial x^{\nu}} = \Gamma^{\tau}_{\mu\nu} A^{\mu}. \tag{10}$$

Die Bedingung, daß die Funktion $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ in dieser Weise die partielle Ableitung eines Vektorfeldes festlegen kann, ist äquivalent der Integrabilitätsbedingung von (10); es ist bekannt, daß dies auf die Bedingung führt**

$$R^{\tau}_{\mu\nu\sigma}(\Gamma) = 0, \tag{11}$$

wo

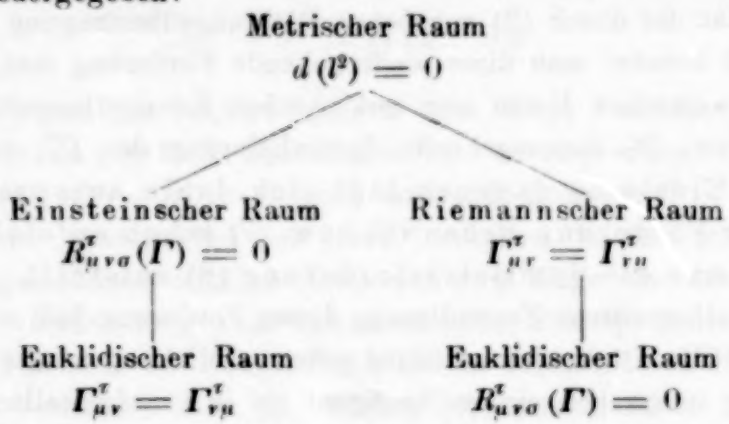
$$R^{\tau}_{\mu\nu\sigma}(\Gamma) = \frac{\partial \Gamma^{\tau}_{\mu\nu}}{\partial x^{\sigma}} - \frac{\partial \Gamma^{\tau}_{\mu\sigma}}{\partial x^{\nu}} + \Gamma^{\tau}_{\alpha\nu}\Gamma^{\alpha}_{\mu\sigma} - \Gamma^{\tau}_{\alpha\sigma}\Gamma^{\alpha}_{\mu\nu} \tag{12}$$

* Ph., S. 346—351. Die von mir benutzte Bezeichnung unterscheidet sich von der Bezeichnung Eddingtons durch das Vorzeichen und die Reihenfolge der unteren Indizes in (2), ferner durch Weglassen des Zahlenfaktors 2 in (7).

** Vgl. etwa Weyl, Raum, Zeit, Materie, 1. Aufl., S. 108, Berlin 1918.

Es ist entscheidend, daß diese als Verschwinden des Riemann-Tensors bekannte Bedingung als Bedingung allein für die $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ formuliert werden kann, ohne daß über den Zusammenhang der $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ mit den $g_{\mu\nu}$ irgend etwas angenommen wird. Auch ist wichtig, daß für (11) die Symmetrie der $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ nach (8) nicht vorausgesetzt wird.

Der Einsteinsche Raum ist also gekennzeichnet durch die Bedingungen (7) und (11); letztere ist eine Bedingung für die $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ allein, während (7) eine Vorschrift für den Zusammenhang der $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ mit den $g_{\mu\nu}$ darstellt. Er ist ein metrischer Raum mit Fernparallelismus, der aber vom euklidischen Raum durch die Unsymmetrie der $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ verschieden ist: erst Hinzutreten von (8) zu (7) und (11) führt auf den euklidischen Raum. Die logische Einordnung des Einsteinschen Raumes wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



Der Einsteinsche Raum ist also nicht ein Spezialfall des Riemannschen Raumes, sondern neben ihn zu stellen; seine Möglichkeit beruht auf der Vertauschbarkeit der vom metrischen zum euklidischen Raum führenden Spezialisierungen.

Eine Veranschaulichung im Zweidimensionalen wird etwa durch eine Kugelfläche gegeben, auf der die Meridiane und Breitenkreise als zwei Scharen von Parallellinien definiert sind. Zwei Vektoren an verschiedenen Orten heißen parallel, wenn sie das Kreuz der durch ihren Ort gehenden beiden Scharlinien unter gleichem Winkel schneiden. (Man beachte, daß die Winkelmessung durch die Metrik $g_{\mu\nu}$ festgelegt ist, da sie durch die Winkelfunktionen auf Längenmessung reduziert werden kann.) Die Funktionen $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ sind deshalb für dieses Koordinatensystem einfach $= 0$. Dies ist nicht der Riemannsche Parallelismus der Kugelfläche, denn dieser wird durch die $\left\{{\mu\nu \atop \tau}\right\}$ charakterisiert, die natürlich für die Kugel nicht verschwinden. Wird etwa ein in der Kugelfläche gelegenes Linienelement, das senkrecht zu einem Meridian steht, in seiner eigenen Längsrichtung

verschoben, so beschreibt es bei Einsteinschem Parallelismus einen Breitenkreis, bei Riemannschem Parallelismus einen Großkreis, der den Breitenkreis im Ausgangspunkt tangiert. Im Einsteinschen Raum fallen eben, wie im allgemeinen metrischen Raum, geradeste Linien und kürzeste Linien auseinander.

(11) formuliert die Bedingung dafür, daß die Verschiebungsoperation nach Länge und Richtung integrabel ist, während (7) die Forderung bedeutet, daß die von der Verschiebung transportierte Länge mit dem Fernvergleich der Metrik identisch ist. Man könnte hier an eine Verallgemeinerung denken, in der diese beiden Längen nicht zusammenfallen; doch wäre es wenig zweckmäßig, einen derartigen unausgeglichenen Raum zu konstruieren, in dem die beiden Arten des Fernvergleichs künstlich auseinandergehalten werden. Dagegen könnte eine andere Verallgemeinernng des Einsteinschen Gedankens Interesse haben, an die auch Herr Einstein, wie ich von ihm erfuhr, schon gedacht hat: die Verschiebungsoperation könnte in bezug auf die Richtung integrabel sein, während sie in bezug auf die Länge nicht integrabel ist. An Stelle von (11) wäre dann eine weniger weitgehende Bedingung zu setzen. Der hierzu gehörige ausgeglichene Raumtyp, den man Richtungsraum nennen könnte, wäre ein Verschiebungsraum, in dem also die $g_{\mu\nu}$ nur bis auf ihre Verhältnisse festgelegt sind. Man kann infolgedessen den Einsteinschen Raum ansehen sowohl als Spezialisierung des metrischen Raumes wie des Richtungsraumes: dies beruht wieder auf einer Vertauschbarkeit von Spezialisierungen, nämlich der Integrabilität der Längenübertragung und der Integrabilität der Richtungsübertragung.

§ 2. Die Anwendung des konstruierten Raumtyps. Einstein gibt sodann einen bestimmten Ansatz für die $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$, indem er beide Funktionen $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ und $g_{\mu\nu}$ als Funktionen eines Parameters h^{ν}_{a} darstellt*:

$$g_{\mu\nu} = h_{\mu a}\, h_{\nu a}, \tag{13a}$$

$$\Gamma^{\tau}_{\mu\nu} = -h^{\tau}_{a}\frac{\partial h_{\mu a}}{\partial x^{\nu}}. \tag{13b}$$

Man bestätigt leicht durch Ausrechnen, daß dieser Ansatz unsere Gleichungen (7) und (11) befriedigt. Es wäre von Interesse, zu wissen, ob dieser Ansatz die einzige Lösung von (7) und (11) darstellt; dabei ist allerdings zu beachten, daß (13b) keine kovariante Gleichung ist.

Über die physikalische Bedeutung des Einsteinschen Ansatzes sei die folgende Bemerkung gestattet, die für den neuen, inzwischen veröffentlichten Ansatz Einsteins** in gleicher Weise gilt. Das Ziel ist ja, die

* E. I, S. 5: Die dort angegebene Gleichung (7a) ist durch einen Druckfehler im Index entstellt, ebenso die vorangehende und die folgende Gleichung. Ferner schreibt Einstein $-\Delta^{\tau}_{\mu\nu}$ für unser $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$.

** A. Einstein, Zur einheitlichen Feldtheorie. Berl. Ber. 1929, Phys.-Math. Kl., Heft I. Da dieser neue Ansatz sich in geometrischer Beziehung nicht von den beiden anderen unterscheidet, so gilt auch das in § 1 ausgeführte für ihn in gleicher Weise.

Grundgesetze der Gravitation und der Elektrizität in ein Gesetz zu verschmelzen. Es gibt nun zwei Wege, getrennte physikalische Theorien in eine einzige Theorie zu vereinigen. Der erste Weg ist eine Zusammenfassung beider Theorien in eine neue derart, daß die neue Theorie nicht mehr behauptet als die beiden andern zusammen; eine solche Vereinheitlichung hat deshalb nur formale Bedeutung. Sie entspricht dem Ersatz eines Axiomensystems A durch ein anderes, weniger Sätze enthaltendes System B derart, daß sowohl A aus B folgt, wie B aus A folgt. Der zweite Weg bedeutet die Einordnung der älteren Theorien in die neue im Sinne eines Spezialfalls; er entspricht dem Ersatz eines Axiomensystems A durch ein System B derart, daß A aus B abgeleitet werden kann, wenn noch einige „spezialisierende" Axiome b zu B hinzutreten, während umgekehrt B aus A nicht abgeleitet werden kann*. Dieser zweite Weg bedeutet das eigentliche Verfahren induktiver physikalischer Erkenntnis; denn er ersetzt bestehendes Wissen durch ein neues, mehr behauptendes Wissen. Für den zweiten Weg gibt es deshalb das Urteil „wahr oder falsch" im Sinne empirischer Prüfung, für den ersten dagegen nur im Sinne logischer Widerspruchsfreiheit der Ableitung von B aus A und umgekehrt. Ein Beispiel für den ersten Weg ist etwa der Ersatz der Lagrangeschen Bewegungsgleichungen durch ein Variationsprinzip, ein Beispiel für den zweiten Weg der Ersatz der Keplerschen Gesetze durch Newtons Gravitationsgesetz.

Daß der erste Weg durchführbar ist im Sinne einer Zusammenfassung von Gravitation und Elektrizität zu einem Feld, welches die Geometrie in einem erweiterten Riemannschen Raum bestimmt, ist vom Verfasser gezeigt worden**; es ist bemerkenswert, daß dabei die Verschiebungsoperation eine unmittelbare geometrische Deutung finden kann, nämlich durch das Bewegungsgesetz elektrisch geladener Massenpunkte. Es wird dort die geradeste Linie mit der Bahn des elektrisch geladenen Massenpunkts identifiziert, während die kürzeste Linie die des ungeladenen Massenpunkts bleibt. Hierdurch wird eine gewisse Parallelität zu dem Einsteinschen Äquivalenzprinzip erreicht***. Übrigens wird dort ein dem Einsteinschen Raum verwandter Raum, nämlich ein metrischer Raum mit unsymmetrischen $\Gamma^{\tau}_{\mu\nu}$ zugrunde gelegt. Daß hierbei der erste Weg benutzt wurde, geschah aus einem erkenntnistheoretischen Motiv: in der

* Vgl. hierzu H. Reichenbach, Ziele und Wege der physikalischen Erkenntnis, Hdb. d. Phys. IV, S. 38. Berlin, Springer, 1929.

** Ph., § 49.

*** Ph., S. 367.

Absicht nämlich, zu zeigen, daß geometrische Deutung der Elektrizität an sich noch keinen physikalischen Erkenntniswert bedeutet. Der Einsteinsche Ansatz benutzt dagegen natürlich den zweiten Weg, denn ihm ist es ja um Vermehrung des physikalischen Wissens zu tun; es ist das Ziel der neuen Theorie Einsteins, eine derartige Verkettung von Gravitation und Elektrizität zu finden, daß sie nur in erster Näherung in die getrennten Gleichungen der bisherigen Theorie zerspaltet, während sie in höherer Näherung einen gegenseitigen Einfluß beider Felder lehrt, der möglicherweise zum Verständnis bisher ungelöster Fragen, wie der Quantenrätsel, führt. Aber dieses Ziel scheint nur erreichbar zu sein unter Verzicht auf eine unmittelbare physikalische Interpretation der Verschiebungsoperation, ja sogar der eigentlichen Feldgrößen selbst. Vom geometrischen Standpunkt muß deshalb ein solcher Weg sehr unbefriedigend erscheinen; seine Rechtfertigung wird allein dadurch gegeben werden können, daß er durch die genannte Verkettung mehr physikalische Tatsachen umschließt, als zu seiner Aufstellung in ihn hineingelegt wurden.

Über eine Frage der Eigenwerttheorie.

Von **V. Ambarzumian** in Pulkowo.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Dezember 1928.)

Es wird für einen Spezialfall (schwingende Saite, natürliche Randbedingungen) gezeigt, daß das Eigenwertspektrum die Differentialgleichung (in der Schrödingerschen Theorie „Amplitudengleichung") eindeutig bestimmt.

Für einige Gebiete der theoretischen Physik (Wellenmechanik, Schwingungstheorie), welche zum Eigenwertproblem führen, ist die Frage nach der eindeutigen Bestimmung des mechanischen Systems (d. h. der Hamiltonschen Funktion) durch das Eigenwertsspektrum der zugehörigen linearen Differentialgleichung von Wichtigkeit. Wenn das Spektrum die Differentialgleichung wirklich vollständig definiert, so wäre es möglich, z. B. den Aufbau irgend eines Atomsystems praktisch aus dem Spektrum zu bestimmen, d. h. die Aufgabe zu lösen, welche sozusagen reziprok zum Schrödingerschen Problem steht*. Aber die allgemeine Behandlung des Problems führt zu manchen Schwierigkeiten.

Wir wollen hier nur einen Spezialfall betrachten. Wir wollen beweisen, daß unter allen Gleichungen

$$\mu \frac{d^2\varphi}{dx^2} - q(x)\varphi + \alpha\varphi = 0,$$

wo α der Eigenwertparameter, $q(x)$ eine stetige Funktion und μ eine Konstante sind, bei „natürlichen Randbedingungen": $\varphi'(0) = \varphi'(\pi) = 0$, nur die Gleichung:

$$\varkappa \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \alpha\varphi = 0$$

der schwingenden Saite mit freien Rändern die Eigenwerte:

$$\alpha_n = \varkappa n^2$$

hat.

§ 1. Zunächst wollen wir die Differentialgleichung:

$$(py')' - gy - \lambda r y + \alpha y = 0 \tag{1}$$

betrachten, wo $\lambda r y$ das „Störungsglied", r, p, p' stetige Funktionen von x sind und $p > 0$ ist. Die Differentialgleichung (1) hat für die gegebenen Randbedingungen $y'(0) = \varphi'(\pi) = 0$ eine abzählbare Menge von Eigenwerten, welche wir nach wachsender Größe ordnen können:

$$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots \tag{2}$$

* Diese Bemerkung verdanke ich Herrn D. Ivanenko.

Diese Eigenwerte sind Funktionen von λ. Es wird gezeigt, daß diese Funktionen keine reellen Singularitätspunkte haben. Es ist leicht zu sehen, daß es genügt zu beweisen, daß die $\alpha_i(\lambda)$ reguläre analytische Funktionen von λ in der Umgebung von $\lambda = 0$ sind, denn damit beweisen wir unsere Behauptung für die Gleichung:

$$(py')' + (g - \lambda_0 r)y - (\lambda - \lambda_0) r y + \alpha y = 0 \tag{3}$$

in der Umgebung von $\lambda = \lambda_0$, wo λ_0 eine beliebige reelle Zahl ist. Die Gleichung (3) ist aber mit (1) identisch. Zunächst setzen wir voraus, daß $\alpha = 0$ kein Eigenwert der Gleichung:

$$(py')' - gy - \alpha y = 0 \tag{1'}$$

ist. Dann hat der Differentialausdruck:

$$L[y] = (py')' - gy$$

die Greensche Funktion $G(x, \xi)$.

Die Potenzreihe

$$S(x, \xi; \lambda) = G(x, \xi) + \lambda G_2(x, \xi) + \lambda^2 G_3(x, \xi) + \cdots, \tag{4}$$

in welcher

$$G_n(x, \xi) = \int \cdots \int G(x, t_1) r(t_1) G(t_1, t_2) r(t_2) \cdots r(t_{n-1}) G(t_{n-1}, \xi) dt_1 dt_2 \cdots dt_{n-1}$$

ist, konvergiert innerhalb eines Kreises $|\lambda| < \varrho$, denn die Funktionen $G(x, \xi)$ und $r(x)$ sind beschränkt. Die Summe dieser Reihe, welche gleich

$$S(x, \xi; \lambda) = \frac{K(x, \xi; \lambda)}{r(\xi)}$$

ist, wo $K(x, \xi; \lambda)$ den lösenden Kern (die Resolvente) des Kernes $G(x, \xi) r(\xi)$ bedeutet, stellt für $|\lambda| < \varrho$ die Greensche Funktion des Differentialausdruckes

$$L[y] - \lambda r y = (py')' - gy - \lambda r y$$

dar.

Die Eigenwerte der Gleichung (1) sind die Nullstellen des Fredholmschen Nenners für den Kern $S(x, \xi; \lambda)$, d. h. wir können für $|\lambda| < \varrho$ diese Eigenwerte durch die Gleichung:

$$D(\alpha, \lambda) = 1 - \tfrac{1}{1!} D_1(\lambda) + \tfrac{1}{2!} D_2(\lambda) \alpha^2 - \tfrac{1}{3!} D_3(\lambda) \alpha^3 + \cdots = 0 \tag{5}$$

definieren, wo

$$D_n(\lambda) = \int \cdots \int \begin{vmatrix} S(x_1, x_1; \lambda), & S(x_1, x_2; \lambda) & \cdots & S(x_1, x_n; \lambda) \\ S(x_2, x_1; \lambda), & S(x_2, x_2; \lambda) & \cdots & S(x_2, x_n; \lambda) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ S(x_n, x_1; \lambda), & S(x_n, x_2; \lambda) & \cdots & S(x_n, x_n; \lambda) \end{vmatrix} dx_1 \cdots dx_n.$$

Die Reihe (5) konvergiert für $|\lambda| \leqq \varrho - \varepsilon$, wo ε eine beliebige positive Zahl ist, und für alle endlichen α gleichmäßig*. Folglich stellt sie eine analytische Funktion beider Variablen dar, und die gemeinsamen Konvergenzkreise sind die ganze α-Ebene und der Kreis $|\lambda| < \varrho$.

Entwickeln wir $D(\alpha, \lambda)$ nach Potenzen von $\alpha - \alpha_i(0)$ und λ, so bemerken wir unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $\alpha_i(0)$ eine einfache Wurzel von $D(\alpha, 0) = 0$ ist, daß das konstante Glied der Entwicklung verschwindet, aber der Koeffizient bei $[\alpha - \alpha_i(0)]$ von Null verschieden ist. Nach dem Satz über die impliziten Funktionen können wir nun behaupten, daß in einem Konvergenzkreis die Funktion $\alpha_i(\lambda)$, d. h. die Nullstelle von $D(\alpha, \lambda) = 0$, welche in $\alpha_i(0)$ übergeht, bei $\lambda = 0$, in eine Reihe nach Potenzen von λ entwickelbar ist. Also, die Eigenwerte sind analytische Funktionen des Störungsparameters λ in der Umgebung von $\lambda = 0$, wenn nur $\alpha = 0$ kein Eigenwert der Gleichung (1′) ist. Die letzte Voraussetzung ist jedoch ganz unwesentlich. In der Tat, es sei, wenn $\alpha = 0$ ein Eigenwert der Gleichung (1′) ist, k der absoluten Größe nach der nächstfolgende Eigenwert. Dann können wir die Gleichung:

$$(py')' - \left(g + \frac{k}{2}\right) y + \beta y = 0 \tag{6}$$

betrachten, für welche $\beta = 0$ kein Eigenwert ist. Wir können nun sagen, daß die Eigenwerte der Gleichung:

$$(py')' - \left(g + \frac{k}{2}\right) y - \lambda r y + \beta y = 0 \tag{7}$$

analytische Funktionen von λ (in der Umgebung der $\lambda = 0$) sind. Aber die Eigenwerte der Gleichungen (7) und (1) unterscheiden sich voneinander nur durch die konstante Größe $\frac{k}{2}$. Daher sind auch letztere analytische Funktionen von λ.

Wir können jetzt behaupten, daß für jedes reelle λ die Eigenwerte der Gleichung (1) analytische Funktionen von λ sind**.

§ 2. Dasselbe Verfahren wie im vorigen Paragraphen zeigt uns, daß auch $D(x, \xi; \alpha, \lambda)$ (Fredholmscher Zähler) eine analytische Funktion beider Variablen α und λ in der ganzen α-Ebene und in Kreise $|\lambda| < \varrho$ ist.

* Vgl. R. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik 1924, S. 126.

** Man kann diese Behauptung auf anderem Wege etwas kürzer beweisen, aber unser Beweis schließt vielleicht die Möglichkeit der Erweiterung auf das Gebiet von mehreren unabhängigen Variablen ein. In diesem Falle treten jedoch Schwierigkeiten auf, welche mit mehrfachen Eigenwerten verknüpft sind.

Bezeichnen wir die normierten Eigenfunktionen der Differentialgleichung (1′) durch:

$$\varphi_1(x,\lambda), \quad \varphi_2(x,\lambda), \quad \ldots, \tag{8}$$

so ist bekannt, daß die Produkte $\varphi_i(x,\lambda)\,\varphi_i(\xi,\lambda)$ die Residuen der Resolvente

$$\Gamma(x,\xi;\alpha,\lambda) = \frac{D(x,\xi;\alpha,\lambda)}{D(\alpha,\lambda)}$$

an den Stellen $\alpha = \alpha_i(\lambda)$ bilden. Wir haben:

$$\varphi_i(x,\lambda)\,\varphi_i(\xi,\lambda) = \frac{1}{2\pi i}\int_C \Gamma(x,\xi;\alpha,\lambda)\,d\alpha, \tag{9}$$

wo die Kurve C in der α-Ebene die Stelle $\alpha_i(\lambda)$ umschließt, aber keine andere $\alpha_j(\lambda)\,(j \neq i)$ mehr enthält. Bei Änderung der λ im Gebiet $|\lambda| < a < \varrho$, wo a eine positive Zahl ist, welche wir später wählen wollen, ändert sich jeder Eigenwert in einem Gebiet B_i. Es ist leicht zu sehen, daß für hinreichend kleine a keines aus den Gebieten $B_j\,(j \neq i)$ mit B_i gemeinsame Punkte hat. Denn einerseits sind wegen der Maximum-Minimum-Eigenschaften der Eigenwerte bei beschränkten Änderungen von λ alle Änderungen von Eigenwerten gleichmäßig beschränkt. Andererseits, es seien $\alpha_1(\lambda), \ldots, \alpha_N(\lambda)$ die ersten N-Eigenwerte, welche analytische Funktion von λ sind, so können wir N so groß wählen, daß die $\alpha_{N+1}(\lambda), \ldots$ für jedes $|\lambda| < \varrho$ größer sind als die $\alpha_i(\lambda)$ für dasselbe λ Da kein Paar von $\alpha_i(0)$ miteinander zusammenfällt, können wir a so klein annehmen, daß für $|\lambda| < a$ alle $\alpha_i(\lambda)\,(i = 1, \ldots N)$ regulär sind und kein Paar der Gebiete B_i gemeinsame Punkte hat. Wir wählen nun C so, daß es das Gebiet B_i, aber keinen Punkt der $B_j\,(j \neq i)$ einschließt (vgl. Fig. 1). Die Formel (9) zeigt dann, daß für hinreichend kleine λ die Funktion $\varphi_i(x,\lambda)\,\varphi_i(\xi,\lambda)$ von λ analytisch abhängt. Duraus können wir schließen, daß auch $\varphi_i(x,\lambda)$ eine analytische Funktion von λ ist.

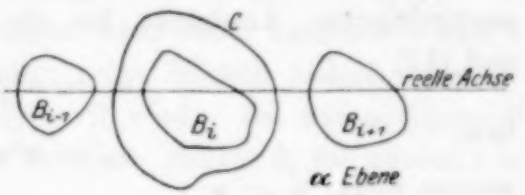


Fig. 1.

Für weitere Überlegungen ist es wichtig, die Ausdrücke für gestörte Eigenwerte einzuführen. Wir wollen hier nur die ersten Glieder der Entwicklung hinschreiben:

$$\alpha_i(\lambda) = \alpha_i(\lambda_0) + (\lambda-\lambda_0)\,\varepsilon_{ii}(\lambda_0) + (\lambda-\lambda_0)^2 \sum_{j=1}^{\infty}{}' \frac{\varepsilon_{ij}(\lambda_0)}{\alpha_i(\lambda_0)-\alpha_j(\lambda_0)} + \cdots, \tag{10}$$

wo der Strich bei Summationszeichen andeutet, daß die Summation auf alle j, außerhalb $j = i$ zu erstrecken ist und außerdem die Bezeichnung:

$$\varepsilon_{ij}(\lambda_0) = \int_0^\pi r(x)\,\varphi_i(x,\lambda_0)\,\varphi_j(x,\lambda_0)\,dx \tag{11}$$

eingeführt ist.

§ 3. Wir setzen jetzt voraus, daß die Gleichung:

$$\mu\,\frac{d^2\varphi}{dx^2} - r(x)\,\varphi + \alpha\,\varphi = 0 \tag{12}$$

dasselbe System von Eigenwerten hat, wie die Gleichung:

$$\varkappa\,\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \alpha\,\varphi = 0,$$

für das System der Randbedingungen: $\varphi'(0) = \varphi'(\pi) = 0$.

Hieraus folgt unmittelbar, daß $\mu = \varkappa$ ist. In der Tat lauten die asymptotischen Ausdrücke für die Eigenwerte der Gleichungen (11) und (12)

$$\alpha_n = n^2\,\mu + 0(1)$$

bzw.

$$\alpha_n = n^2\,\varkappa + 0(1),$$

woraus folgt: $\mu = \varkappa$.

Schreiben wir jetzt die Gleichungen:

$$\varkappa\,\frac{d^2\varphi_i(x,0)}{dx^2} + \alpha\,\varphi_i(x\,0) = 0,$$

$$\varkappa\,\frac{d^2\varphi_i(x,1)}{dx^2} - r(x)\,\varphi_i(x,1) + \alpha_i\,\varphi_i(x,1) = 0,$$

multiplizieren die erste Gleichung mit $\varphi_i(x,1)$ und die zweite mit $\varphi_i(x,0)$, subtrahieren dann die zweite von der ersten und integrieren, so erhalten wir wegen der Greenschen Formel:

$$\int r(x)\,\varphi_i(x,0)\,\varphi_i(x,1)\,dx = 0. \tag{13}$$

Nun haben wir folgende asymptotischen Ausdrücke für die Eigenfunktionen:

$$\varphi_i(x,0) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\cos i\,x + 0\left(\frac{1}{i}\right),$$

$$\varphi_i(x,1) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\cos i\,x + 0\left(\frac{1}{i}\right).$$

Folglich haben wir für $\varphi_i(x,0)\,\varphi_i(x,1)$ den asymptotischen Ausdruck:

$$\varphi_i(x,0)\,\varphi_i(x,1) = \frac{2}{\pi}\cos^2 i\,x + 0\left(\frac{1}{i}\right) = \frac{1}{\pi}\left[1 + \cos 2\,i\,x\right] + 0\left(\frac{1}{i}\right).$$

Aus:

$$\lim_{i\to\infty}\int_0^\pi r(x)\cos 2ix\,dx = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{i\to\infty}\int_0^\pi r(x)\,0\left(\frac{1}{i}\right)dx = 0$$

und (13) schließen wir

$$\lim_{i\to\infty}\frac{1}{\pi}\int r(x)\,\varphi_i(x,0)\,\varphi_i(x,1)\,dx = \frac{1}{\pi}\int r(x)\,dx = 0.$$

Da aber $\varphi_1(x,0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$ ist, so können wir nach (10) die Entwicklung von $\alpha_1(\lambda)$ für $\lambda_0 = 0$ in die Form bringen:

$$\alpha_1(\lambda) = -\lambda^2\sum_{j=2}^{\infty}\frac{\varepsilon_{1j}^2}{\alpha_j(0)} + \cdots, \tag{14}$$

d. h. für hinreichend kleine λ ist $\alpha_1(\lambda)$ negativ. Ebenso ist auch $\alpha_1'(\lambda)$, wie man durch Differentiation von (14) leicht bestätigt, für hinreichend kleine positive λ negativ. Wir haben aber vorausgesetzt, daß $\alpha_1(0) = \alpha_1(1) = 0$, woraus man erkennt, daß $\alpha'(\lambda)$ an irgend einer Stelle zwischen 0 und 1 auch positiv ist und folglich irgendwo seine Zeichen ändert. Es sei $\lambda = \delta$ der Punkt, in welchem $\alpha'(\delta) = 0$ wird. Da wir $\alpha_1'(0) = 0$ haben, so müssen wir erwarten, daß in einem Punkte δ_1 die zweite Ableitung $\alpha''(\lambda)$ verschwindet:

$$\alpha''(\delta_1) = 0;$$

oder nach (10):

$$\sum_{j=2}^{\infty}\frac{\varepsilon_{1j}^2(\delta_1)}{\alpha_1(\delta_1)-\alpha_j(\delta_1)} = 0.$$

Da alle Summanden negativ sind, so erhalten wir:

$$\varepsilon_{1j}^2(\delta_1) = 0, \quad \varepsilon_{1j}(\delta_1) = 0 \qquad (j \neq 1). \tag{15}$$

Nach (11) sind jedoch die ε_{1j} die Entwicklungskoeffizienten der Funktion $q(x)\varphi_1(x,\delta_1)$ nach dem System von Orthogonalfunktionen $\varphi_j(x,\delta_1)$ $(j=1,2,\ldots)$. Aus der Vollständigkeit des Systems und aus (15) folgt, daß

$$r(x)\varphi_1(x,\delta_1) = C\,\varphi_1(x,\delta_1)$$

oder $r(x) = C$.

Andererseits ist

$$\int_0^\pi r\,dx = 0; \quad \text{woraus} \quad C = 0$$

folgt. Also ist $r(x) = 0$.

Herrn Prof. Smirnow sage ich für seine wertvollen Bemerkungen zu dieser Arbeit auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Pulkowo, Sternwarte, 21. Dezember 1928.

Eine röntgenographische Untersuchung der Struktur des gehärteten Kohlenstoffstahls.

Von **G. Kurdjumow** und **E. Kaminsky** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1929.)

Es wurde der Einfluß des Kohlenstoffgehalts auf die Größe des Achsenverhältnisses und der Parameter des tetragonalen Gitters untersucht. Durch allmähliches Abschleifen der Probe wurde gezeigt, daß die tetragonale Struktur sich nicht nur in den äußersten Schichten der gehärteten Proben, wie es nach Honda und Sekito der Fall sein sollte, sondern auch in den inneren Schichten befindet. Die Änderung der Struktur beim Anlassen bei 100° C wurde untersucht; aus den entsprechenden Röntgenogrammen konnten gewisse Schlüsse darüber gezogen werden, auf welche Weise der Zerfall der tetragonalen Struktur vor sich geht.

Fink und Campbell* haben in dem gehärteten Stahl ein raumzentriertes tetragonales Gitter mit dem Achsenverhältnis 1,06 gefunden. Die Arbeit von Seljakow, Kurdjumow und Goodzow** hat gezeigt, daß das Achsenverhältnis dieses Gitters nicht konstant ist, sondern von dem Kohlenstoffgehalt und von der Wärmebehandlung abhängt. Honda*** kam in seiner „Theorie der Stahlhärtung" zu dem Schluß, daß das Achsenverhältnis nicht von dem C-Gehalt abhängt und daß es gleich 1,04 ist. Außerdem findet Honda, daß das raumzentrierte tetragonale Gitter (α-Martensit) nur in den äußersten Schichten der gehärteten Probestücke existiert; die ganze übrige Masse bildet jedoch nach Honda ein kubisches raumzentriertes Gitter. Der Parameter dieses Gitters wächst mit dem C-Gehalt.

Sekito**** hat röntgenographisch abgeschreckte Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt bis zu 1 % untersucht. Die zylindrischen Probestücke von 2,5 mm Durchmesser wurden in Wasser abgeschreckt und dann bis auf 1 mm Durchmesser abgeschliffen. In allen Probestücken wurde nur das kubische Gitter gefunden, dessen Parameter mit dem C-Gehalt zunimmt, wobei für 1 % C-Gehalt die Parameteränderung $\frac{\Delta a}{a} = 0{,}0045$ (0,013 Å) beträgt. Die Messung des Parameters wurde mit der der Fläche (110) entsprechenden Linie ausgeführt.

---

* Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **9**, 717, 1926.
** ZS. f. Phys. **45**, 384, 1927.
*** Bericht Werkstoffaussch. V. D. Eisenhüttenleute, Nr. 120, 1928.
**** ZS. f. Kristallogr. **67**, 285, 1928.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die vorhandenen Beobachtungen über die Abhängigkeit des Achsenverhältnisses vom Kohlenstoffgehalt nachzuprüfen, die Struktur im Innern der gehärteten Probestücke zu untersuchen und durch die Untersuchung an einer möglichst großen Zahl von Probestücken zufällige Resultate auszuschließen.

Im Juli 1928 erschien eine neue Arbeit von Honda und Sekito*, in welcher sie eine Abnahme des Achsenverhältnisses mit wachsendem C-Gehalt gefunden hatten. Die Linien des tetragonalen Gitters waren schon nach der Entfernung der äußersten Schicht von 0,1 mm Dicke stark abgeschwächt.

Diese Ergebnisse stehen im vollen Widerspruch mit den unsrigen; bei der Besprechung der von uns erhaltenen Resultate werden wir darauf noch zurückkommen.

Das Material und die Wärmebehandlung der Probestücke. Für die Untersuchung wurde Kohlenstoffstahl mit einem C-Gehalt von 0,64 % bis zu 1,44 % verwendet. Die chemische Zusammensetzung ist in der Tabelle 1 angegeben. Da die von uns erhaltenen Resultate sich stark von denen Hondas und Sekitos unterscheiden, halten wir es für notwendig, die Herstellung und die Bearbeitung der Probestücke ausführlich zu besprechen.

Tabelle 1.

% C	% Mn	% Si	% S	% P
0,64	0,10	0,03	0,01	—
0,76	0,24	—	—	—
0,91	0,55	0,43	—	—
1,03	0,49	0,23	0,010	0,014
1,18	0,19	0,21	0,035	0,016
1,37	0,11	0,16	0,015	0,024
1,44	0,28	—	—	—

Der größte Teil der Probestücke war $10 . 6 . 4\,mm^3$ groß. Dies Volumen wurde für einige Stahlarten variiert, wobei das kleinste $10 . 6 . 0{,}15\,mm^3$, das größte $10 . 10 . 15\,mm^3$ war.

Zur Vermeidung des Kohlenstoffverlustes wurden die Probestücke in einem Salzbad (ein Gemisch von $BaCl_2$ und NaCl im Verhältnis 2 : 1) erhitzt.

Die Abschrecktemperatur war für den größten Teil der Probestücke 1000° und 1100° C. Für Stahl mit 0,91 % Kohlenstoffgehalt wurden die Temperaturen von 775° bis 1200° und für Stahl mit 1,03 % C von 900° bis 1300° variiert.

* Science Rep. Tohoku Univ. **17**, 743, 1928.

Die Probestücke wurden bei niedrigen Abschrecktemperaturen 10 bis 30 Minuten, bei höheren 20 Sekunden bis 20 Minuten im Salzbade erhitzt. Danach wurden sie aus dem Ofen herausgezogen und sofort in die Abschreckflüssigkeit (Wasser, Öl) eingetaucht.

Für die Untersuchung der Struktur in den inneren Schichten wurden die Probestücke stufenweise auf einer Schmirgelscheibe abgeschliffen. Da die tetragonale Struktur schon bei 100° C zerfällt, war es notwendig, diese Bearbeitung ohne Erwärmung auszuführen. Dazu wurde das Probestück zwischen zwei Metallplatten gepreßt, welche durch fließendes Wasser gekühlt wurden. Bei sorgfältiger Bearbeitung war dabei die Erwärmung sehr gering.

Apparatur und Methode der Untersuchung. Die Notwendigkeit, eine große Menge von Objekten zu untersuchen, erforderte eine möglichste Verkürzung der Zeit für die Aufstellung der Objekte und für die Ausführung der Aufnahme. Dazu wurde ein Röntgenrohr nach Hadding mit sechs Öffnungen für den Austritt der Röntgenstrahlen verfertigt; dies erlaubte, sechs Aufnahmen gleichzeitig auszuführen. Der Antikathodenspiegel war senkrecht zur vertikal eingestellten Röhrenachse angeordnet, die mit ihren Achsen horizontal eingestellten Debye-Scherrerschen Kammern hatten eine besondere Vorrichtung, welche eine schnelle Einstellung der Objekte erlaubte. Zur Bestimmung der Parametergröße wurden die zu untersuchenden Probestücke gleichzeitig mit dem normalen Probestück photographiert, wie dies in der Arbeit von Seljakow, Kurdjumow und Goodzow* beschrieben ist; als Normale dienten Probestücke ausgeglühten Stahls. Der Parameter des α-Eisens wurde von uns gleich 2,860 Å angenommen. Wenn nur die Bestimmung des Achsenverhältnisses nötig war, wurden die Objekte ohne Normale photographiert. Die Berechnung der Größe c/a wurde dann aus den Abständen der Linien (002) — (020, 200) und (112) — (121, 211) des tetragonalen Gitters ausgeführt. Auf diese Weise kann man das Achsenverhältnis mit hinreichender Genauigkeit bestimmen, da die Änderung des Abstandes z. B. der Linien (200, 020) und (002) auf 0,1 mm der Änderung des Achsenverhältnisses auf 0,002 entspricht (bei einem Kammerdurchmesser = 46 mm).

Resultate der Untersuchung. Die Messungen haben gezeigt, daß das Achsenverhältnis mit dem C-Gehalt wächst. In Fig. 1 wird dies graphisch dargestellt. In Tabelle 2 sind die Werte der Größe c/a

* ZS. f. Phys. **45**, 384, 1927.

für verschiedene Prozentgehalte des Stahls gegeben; jeder Zahlenwert der Tabelle ist ein Mittelwert aus zahlreichen Einzelbeobachtungen.

Tabelle 2.

% C	c/a	% C	c/a
0,64	1,025	1,18	1,048
0,76	1,033	1,37	1,055
0,91	1,035	1,44	1,058
1,03	1,043		

Fig. 2 gibt die Abhängigkeit der Parameter vom C-Gehalt. Wir sehen, daß der eine der Parameter, a, ein wenig abnimmt, der andere, c, jedoch bedeutend zunimmt.

Die Resultate der Untersuchung über den Einfluß der Abschrecktemperatur sind in der Tabelle 3 mitgeteilt. Die Tabelle zeigt, daß das Achsenverhältnis fast konstant bleibt, wenn die Temperatur höher als 900° ist. Bei Temperaturen unter 900° nimmt diese Größe ein wenig ab. Die Werte, welche in der Tabelle 3 angegeben sind, sind an solchen Probestücken bestimmt, von denen nach dem Abschrecken eine Schicht von 0,1 mm abgeschliffen wurde.

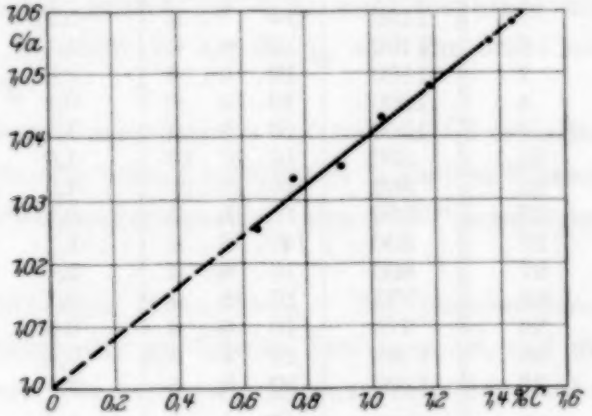


Fig. 1.

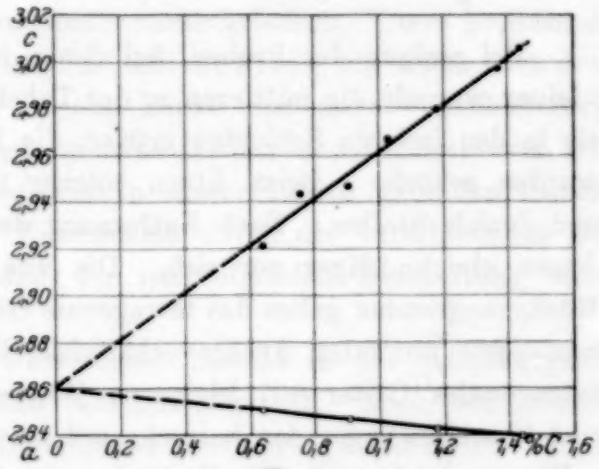


Fig. 2.

Tabelle 4 gibt die Größe c/a für Proben des Stahls mit 0,91 % C-Gehalt, von denen die äußere Schicht stufenweise abgeschliffen wurde. Wir sehen, daß die tetragonale Struktur nicht nur in den äußersten Schichten, sondern in der ganzen Masse unserer Probestücke vorhanden ist. Aus der Tabelle folgt auch, daß das Achsenverhältnis in demselben Probestücke nicht ganz konstant ist, sondern innerhalb gewisser Grenzen, welche die Meßgenauigkeit übersteigen, schwankt.

Tabelle 3. Stahl mit 0,91 % C-Gehalt.

Nr. der Probe	T	c/a	Nr. der Probe	T	c/a
31	1200°	1,034	26	850°	1,029
7	1100	1,035	27	800	1,027
4	1000	1,035	32	800	1,024
3	900	1,032	6	800	1,028
28	900	1,033	36	775	1,025

Tabelle 4. Stahl mit 0,91 % C-Gehalt.

Nr. der Probe	T	Die Größe der Probe in cmm	Die Dicke der abgeschliffenen Schicht	c/a	Bemerkungen
10	1000°	10.10.15	—	1,029	
10	1000	10.10.15	2,0	1,031	
10	1000	10.10.15	5,0	1,036	
7	1100	10. 6. 4	0,25	1,035	
7	1100	10. 6. 4	1,1	1,040	
7	1100	10. 6. 4	2,0	1,034	
4	1000	10. 6. 4	0,1	1,035	In kaltem Wasser abgeschreckt
4	1000	10. 6. 4	1,0	1,039	
22	800	10.10.10	1,0	1,032	
22	800	10.10.10	4,5	1,035	
27	800	10. 6. 4	0,1	1,027	
27	800	10. 6. 4	1,1	1,027	
27	800	10. 6. 4	2,1	1,032	
36	775	10. 6. 4	0,1	1,025	
36	775	10. 6. 4	0,8	1,025	
33	1100	10. 6. 4	0,1	1,030	In Öl abgeschreckt
33	1100	10. 6. 4	2	1,032	
17	1000	10. 6. 4	1,0	1,035	In heißem Wasser (70°C) abgeschreckt

Bei einigen der Proben, bei denen in der Oberfläche die Größe c/a kleiner war als die mittleren in der Tabelle 2 angegebenen Werte, wurde sie in den inneren Schichten größer; die Linien des tetragonalen Gitters wurden schärfer. Beim Ätzen solcher Oberflächen erhielten wir helle und dunkle Stellen. Nach Entfernung der äußersten Schichten ging das Ätzen gleichmäßiger vor sich. Die von den hellen Stellen erhaltenen Röntgenogramme gaben das tetragonale Gitter mit dem für die betreffende Stahlsorte normalen Achsenverhältnis. Die dunklen Stellen wiesen ein tetragonales Gitter mit kleineren Werten des Achsenverhältnisses auf und bisweilen sogar das kubische mit einem Parameter, welcher dem des α-Eisens gleich war. Die Verkleinerung der Größe c/a und sogar gleichzeitiges Erscheinen der Linien des kubischen und des tetragonalen Gitters auf dem Röntgenogramm war also eine Folge der gleichzeitigen Belichtung der dunklen und hellen Stellen des Objekts. Da die von der

Oberfläche erhaltenen Röntgenogramme ein unbestimmtes Resultat gaben, schliffen wir stets die äußerste Schicht auf 0,1 mm ab. Wir wollen uns vorläufig nicht auf die Erklärung der Ursache dieser Erscheinung einlassen. Nach dem Abschleifen erhielten wir für jede Stahlart und für bestimmte Bedingungen des Abschreckens übereinstimmende Resultate. Die Größe der Probestücke hatte in den von uns genommenen Grenzen keinen merklichen Einfluß auf die Achsenverhältnisse.

Austenit wurde in allen untersuchten Stahlarten gefunden. Die Austenitmenge wächst mit dem C-Gehalt. Die Linien des γ-Gitters waren stärker auf den Röntgenogrammen, welche von den inneren Schichten der Proben erhalten worden waren. Aus der Intensität der Austenitlinien im Vergleich mit denen des tetragonalen Gitters kann man ersehen, daß die Austenitmenge bei der Abschrecktemperatur von 1100° für Stahl mit 0,64 % C-Gehalt nicht größer als 5 % war; für Stahl mit 0,91 % C betrug diese Menge ungefähr 10 bis 20 %, und für Stahl mit 1,44 % war sie größer als 60 %.

Beim Abschrecken in heißem Wasser bis zu 70° und in Öl erhielten wir ungefähr dieselben Werte c/a wie beim Abschrecken in kaltem Wasser, wobei diese Versuche bei der Abschrecktemperatur von 1100° ausgeführt wurden.

Besprechung der erhaltenen Resultate. Die Untersuchung der Struktur der inneren Schichten der gehärteten Proben zeigt, daß die tetragonale Struktur bei den von uns benutzten Dimensionen der Probestücke auch in diesen Schichten vorhanden ist; also ist das raumzentrierte tetragonale Gitter für gehärteten Stahl charakteristisch. Diese Ergebnisse unterscheiden sich von denen Hondas und Sekitos, die schon nach dem Abschleifen einer Schicht von 0,1 mm Dicke eine starke Verkleinerung der Intensität der Linien des tetragonalen Gitters und bei weiterem Abschleifen das vollständige Verschwinden dieser Linien gefunden hatten. Wir glauben aber, daß dieser Unterschied durch die verschiedenen Bedingungen des Abschreckens und der nachfolgenden Bearbeitung wird erklärt werden können.

Der zweite wesentliche Unterschied besteht in der Abhängigkeit des Achsenverhältnisses von dem Kohlenstoffgehalt. Nach den letzten Ergebnissen Hondas und Sekitos nimmt die Größe c/a mit dem C-Gehalt ein wenig ab*. Wir fanden jedoch eine ziemlich beträchtliche Zunahme dieser Größe (Fig. 1). Unsere Resultate haben wir bei der Untersuchung

* Von 1,07 bei 0,2 % C bis 1,055 bei 1 % C.

vieler Proben von jeder Art des Stahls erhalten. Vom Stahl mit 0,91 % C-Gehalt wurden vierzig Probestücke genommen, wobei ein Teil von ihnen in verschiedenen Abständen von der Oberfläche untersucht wurde. Bei von 900° bis 1100° C abgeschreckten Proben liegt die Größe c/a in den Grenzen 1,032 bis 1,040. Nur bei den von niedrigeren Temperaturen abgeschreckten Proben sanken diese Grenzen ein wenig. Bei Stahl mit 1,44 % C-Gehalt schwankte das Achsenverhältnis zwischen den Werten 1,055 bis 1,061. Aus den Röntgenogrammen kann man deutlich ersehen, daß die Abstände der Linien (002)—(020, 200) und (112)—(121, 211) mit dem C-Gehalt zunehmen (Fig. 3).

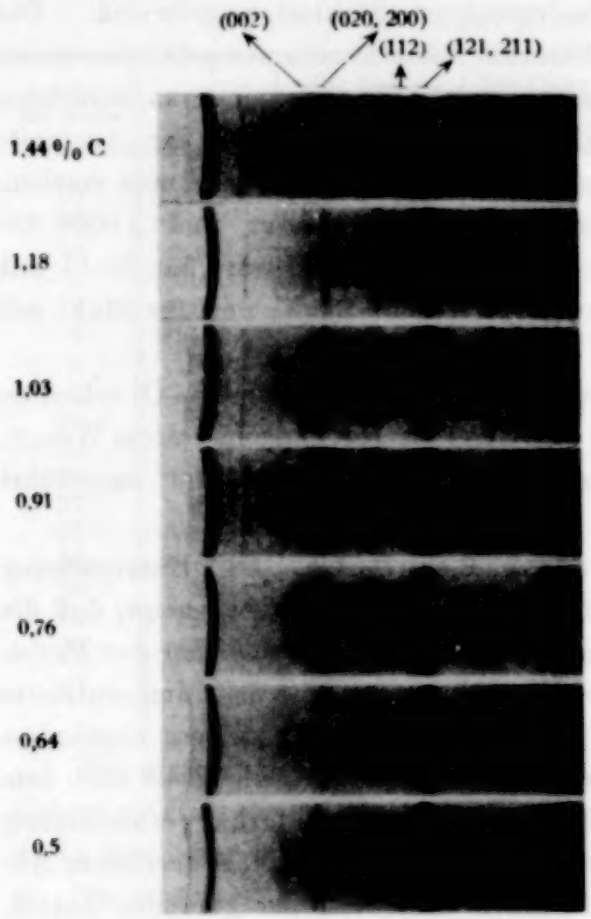


Fig. 3.

Die tetragonale Struktur wird von uns und von Honda und Sekito als eine feste Lösung aufgefaßt; die Eisenatome befinden sich in dem raumzentrierten tetragonalen Gitter und die Kohlenstoffatome in den Zwischenräumen. Es wäre zu erwarten, daß die C-Atome die Abstände zwischen den Eisenatomen und folglich das Volumen der Elementarzelle vergrößern müßten. Honda und Sekito erhalten im Gegenteil eine Verkleinerung des Volumens mit dem C-Gehalt.

Die tetragonale Struktur ist nicht stabil. Sie zerfällt schon bei 100° C und hat die Tendenz, in das Gitter des α-Eisens überzugehen. Da könnte man fragen, was für Kräfte dies unstabile Gitter zusammenhalten. Wir glauben, daß diese Kräfte von den Kohlenstoffatomen erzeugt werden. Nach langsamer Abkühlung des erhitzten Stahls bleiben die Kohlenstoffatome nicht in dem Gitter des α-Eisens. Durch Abschrecken zwingen wir diese Atome im Gitter zu bleiben. Das bedingt, daß wir in abgeschrecktem Stahl ein tetragonales Gitter erhalten, welches man als ein deformiertes Gitter des α-Eisens betrachten kann. Hieraus folgt, daß, je

weniger gelöste Kohlenstoffatome das tetragonale Gitter enthält, es desto mehr sich dem kubischen Gitter des α-Eisens nähern müßte. Dagegen würde die von Honda und Sekito gefundene Abhängigkeit des Achsenverhältnisses vom C-Gehalt, auf reines Eisen extrapoliert, für letzteres den maximalen Wert für c/a liefern, wobei es ganz unverständlich bliebe, welche Kräfte dies sicherlich ganz unstabile Gitter zusammenhalten könnten.

Nach Honda und Sekito soll der wichtigste Bestandteil der gehärteten Probe ein kubisches (β-Martensit) sein. Diese Struktur wird von den Forschern als eine feste Lösung aufgefaßt, in welcher sich die C-Atome in den Zwischenräumen des Eisengitters befinden. Der Parameter dieses Gitters nimmt mit dem C-Gehalt zu. Aus den Werten der Parameter berechnen Honda und Sekito das spezifische Volumen für jeden Kohlenstoffgehalt. Hierzu wollen wir folgende Bemerkung machen. Honda und Sekito rechnen nach folgender Formel:

$$v = \frac{V}{1{,}649 \,.\, M \,.\, n \,.\, 10^{-24}}, \tag{1}$$

wo V das Volumen der Elementarzelle, n die Zahl der Eisenatome in der Elementarzelle und M das Atomgewicht des Eisens ist.

In Fig. 4 bezeichnen die Kreise die Werte des spezifischen Volumens. Wenn man jedoch annimmt, daß das β-Martensit eine feste Lösung mit Kohlenstoffatomen in den Zwischenräumen ist, so kann die Formel (1) kein richtiges Resultat ergeben, weil das Gewicht der Elementarzelle nicht konstant bleibt, sondern vom C-Gehalt abhängt.

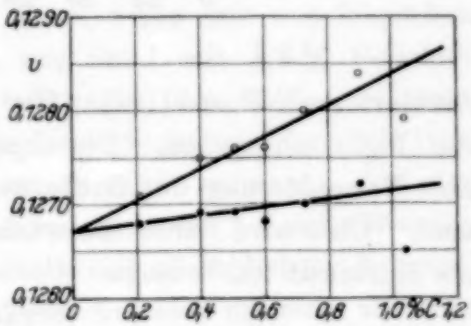


Fig. 4.

In Fig. 4 sind mit Punkten die Werte des spezifischen Volumens bezeichnet, welche wir aus denselben Werten der Parameter nach der Formel

$$v = \frac{V}{1{,}649 \,.\, M\left(1 + \frac{p_2}{p_1}\right) n \,.\, 10^{-24}} \tag{2}$$

erhalten haben. Hier sind p_1 und p_2 die Gewichtsprozente von Eisen und Kohlenstoff.

Wenn man also die Änderung des Gewichts der Elementarzelle in Betracht zieht, so erhält man eine sehr geringe Zunahme des spzifischen Volumens des β-Martensits mit dem C-Gehalt. Nach Honda und Sekito befinden sich die tetragonale Struktur und Austenit nur in der Oberfläche der gehärteten Probestücke. Es müßte also die Änderung der Größe v des gehärteten Stahls fast dieselbe sein, wie sie sich für β-Martensit nach der richtigen Formel (2) berechnet. Die experimentellen Bestimmungen des spezifischen Volumens des gehärteten Stahls ergeben jedoch eine bedeutend schnellere Zunahme dieser Größe mit wachsendem C-Gehalt*.

Aus den von uns erhaltenen Werten der Parameter des tetragonalen Gitters berechneten wir das spezifische Volumen für jede untersuchte

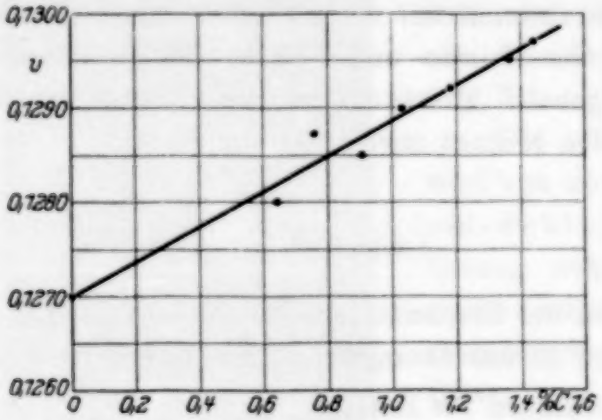


Fig. 5.

Stahlart nach Formel (2). Die Resultate sind in der Tabelle 5 und in der Fig. 5 angegeben. Die experimentellen Kurven zeigen gewöhnlich eine Verminderung der Größe v bei C-Gehalten, welche höher als 0,9 % sind. Dies wird durch die wachsende Menge des Austenits, der dichter als Martensit ist, bedingt.

Tabelle 5**.

% C	a	c	ϱ	v
0,64	2,850	2,921	7,816	0,1280
0,76	2,849	2,943	7,772	0,1287
0,91	2,847	2,947	7,785	0,1285
1,03	2,845	2,967	7,749	0,1290
1,18	2,843	2,979	7,742	0,1292
1,37	2,841	2,997	7,721	0,1295
1,44	2,840	3,005	7,713	0,1297

* S. Sekito, ZS. f. Krist. **67**, 288, 1928; H. Hanemann und L. Traeger, Stahl und Eisen 1926, S. 1513.

** Die Werte a sind aus der Kurve 2 genommen.

Wir zeigten oben, daß die Größe c/a sich in ein und demselben Probestück nicht als konstant erweist, sondern innerhalb gewisser Grenzen schwankt; in gehärteten Proben erhalten wir also eine ungleichmäßige tetragonale Struktur. Das Achsenverhältnis bei den verschiedenen Kriställchen ist verschieden. Wenn diese Größe auch innerhalb des von den Röntgenstrahlen durchstrahlten Bereichs schwankt, so wird sie die Verwaschenheit der Linien hervorrufen. Bei der Verkleinerung des Achsenverhältnisses nehmen auch die Abstände zwischen den Linien (011, 101) — (110), (002) — (020, 200) und (112) — (121, 211) ab. Da diese Linien schon an sich breit genug sind, so müssen sie bei gewissen Werten c/a zusammenfließen, wie dies z. B. auf dem Röntgenogramm des Stahls mit 0,64 % C-Gehalt beim ersten und dritten Paar der Tetragonallinien der Fall ist (Fig. 3). Das zweite Paar ist noch ganz deutlich getrennt. Bei weiterer Abnahme des C-Gehalts und dementsprechend des Achsenverhältnisses muß auch dieses Paar, welches maximalen Abstand hat, in eine Linie zusammenfließen. Das erhielten wir bei Stahl von ungefähr 0,5 % C-Gehalt. Auf dem Röntgenogramm erhalten wir ein Bild, welches dem des kubischen Gitters mit verwaschenen Linien ähnlich ist, obgleich wir in Wirklichkeit noch eine tetragonale Struktur mit kleinem Achsenverhältnis haben.

Daß die Verwaschenheit der Linien von der Ungleichmäßigkeit der tetragonalen Struktur bedingt werden kann, sehen wir aus folgendem Versuche. Ein gehärtetes Probestück aus Stahl mit 1,2 % C-Gehalt wurde verschieden lange ($^1/_2$, 2, 4, 5, 8 Stunden) bei 100° angelassen. Auf dem Röntgenogramm des gehärteten Probestücks war das erste Paar der Linien (011, 101) und (110) ganz deutlich getrennt. Auf den Röntgenogrammen der gehärteten Proben, welche nach $^1/_2$, 2 und 4 Stunden Anlaßzeit erhalten worden waren, verdunkelte sich allmählich das Intervall zwischen diesen Linien. Nach fünfstündigem Anlassen erhielten wir statt zwei Linien nur eine. Die Breite dieser Linie war dem Anfangsabstande der beiden Linien gleich. Eine weitere Verlängerung der Anlaßzeit führte zu einer langsamen Verringerung der Breite. Wenn alle Paare schon nicht mehr getrennt sind, so erhalten wir wiederum das Bild, welches dem des kubischen Gitters ähnlich ist. Hier aber haben wir ohne Zweifel eine sehr ungleichmäßige tetragonale Struktur. Wenn man die Lage der Linien dieser Struktur mit der Lage der des ausgeglühten Stahls vergleicht, so erkennt man, daß die Linien in denselben Richtungen verschoben sind, in welchen die entsprechenden intensiven Komponenten der Linienpaare des tetragonalen Gitters von den Linien des kubischen

α-Gitters abweichen (die erste und dritte sind in der Richtung der kleinen Winkel, die zweite in der anderen Richtung verschoben). Wenn wir daher von gehärtetem Stahl ein Bild erhalten, das dem des kubischen Gitters ähnlich ist, und wir also keine Gewißheit haben, daß dies Bild nicht infolge ungleichmäßiger tetragonaler Struktur entstanden ist, so müssen wir bei der Parameterbestimmung die Verschiebungen (die Lagen) aller Linien messen. Die Bestimmung der Lage einer oder zweier Linien, die in einer Richtung verschoben sind, kann ein unrichtiges Resultat geben.

Es ist möglich, daß die kubische Struktur, welche in den Arbeiten von Honda und von Sekito bei der Untersuchung gehärteten Stahls gefunden worden ist, in der Tat eine ungleichmäßige tetragonale Struktur war*.

Aus der Änderung des Bildes auf den Röntgenogrammen beim Anlassen kann man auch einige Schlüsse über den Vorgang der Umwandlung des tetragonalen in das kubische Gitter ziehen. Wir sahen, daß jedem Werte c/a bestimmte Abstände in jedem Linienpaar entsprechen. Die Verdunklung des Intervalls zwischen den Linien beim Anlassen beweist, daß hier verschiedene Abstände, d. h. verschiedene Achsenverhältnisse auftreten. Es gibt also Kriställchen mit verschiedenen Werten der Größe c/a, welche zwischen dem Anfangswert und 1 liegen. Daraus folgt, daß die Umwandlung in einer allmählichen Verkleinerung des Achsenverhältnisses besteht, und daß also die Umwandlung bei 100° durch innere Vorgänge in den Kriställchen bedingt wird und nicht etwa eine Rekristallisation ist**.

Zusammenfassung. 1. In den von uns untersuchten abgeschreckten Proben wurde in der ganzen Masse der Proben die tetragonale Struktur gefunden. Diese Struktur ist also charakteristisch für abgeschreckten Stahl.

2. Das Achsenverhältnis des tetragonalen Gitters nimmt linear mit dem C-Gehalt zu. Der Parameter c vergrößert sich mit dem C-Gehalt, während der Parameter a etwas abnimmt.

---

* Die Messung der Parameter wurde in der Arbeit von Sekito mit der ersten Linie, in der Arbeit von Honda und Sekito mit der ersten und dritten Linie ausgeführt.

** Über die Änderungen der Struktur beim Anlassen wird ausführlicher in einer demnächst erscheinenden Arbeit „Die röntgenographische Untersuchung der Struktur des angelassenen Stahls" berichtet werden.

3. Die Menge des Austenits, welche sich bei den kleinen C-Konzentrationen als sehr gering erweist, wird in den übereutektoidischen Stählen ziemlich groß.

4. Die Ungleichmäßigkeit der tetragonalen Struktur erweist sich als eine der Ursachen der Verwaschenheit der Linien. Diese Ungleichmäßigkeit tritt besonders stark beim Anlassen bei 100° auf.

5. Beim Anlassen bei 100° C strebt die tetragonale Struktur in die kubische überzugehen. Diese Verwandlung geht durch allmähliche Verkleinerung des Achsenverhältnisses vor sich.

Zum Schlusse möchten wir dem Vorsteher des Röntgenlaboratoriums Herrn N. Seljakow für seine wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit, sowie Herrn N. Goodzow und M. Oknow für ihre Ratschläge in metallographischen Fragen und für die Überlassung des Materials für die Untersuchung unseren innigsten Dank aussprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Laboratorium, Sosnowka 2.

Entstehung von Interferenzstreifen in den über eine freie gestörte Flüssigkeitsoberfläche gehenden Strahlen.

Von **Z. Wolkowa** in Moskau.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1929.)

Wenn ein paralleles Lichtbüschel des Kollimators durch eine Küvette dringt, in welcher die freie Oberfläche einer Flüssigkeit dem Niveau seiner Achse nahe liegt, so kann man nach einer Oberflächenstörung in der Brennebene des Fernrohrs zwei Streifensysteme beobachten, die von dem auf dem Fadenkreuz abgebildeten Kollimatorspalt nach oben und nach unten abgelenkt sind. Beide Streifensysteme verschwinden bei Annäherung an das nicht abgelenkte Spaltbild in 1 bis 3 min, und man kann sie durch Wiederholung der Oberflächenstörung von neuem hervorrufen. Auf Grund der Untersuchung konnte man annehmen, daß diese Streifen Interferenzstreifen seien, und daß nach der Oberflächenstörung in einer gewissen Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche eine Schicht kondensierter Teilchen gebildet wird, welche durch Diffusion nach oben und nach unten zerstört wird.

1. Lichtstrahlenkrümmung im Gradientenfelde eines Brechungsexponenten. A. Sommerfeld und J. Runge* haben in die geometrische Optik die Gleichung

$$\text{rot}\,(n\sigma) = 0 \tag{1}$$

eingeführt und als Folgerung aus dieser Gleichung

$$k = \frac{1}{\varrho} = \frac{|\text{grad}\, n}{n} \sin(\sigma, \text{grad}\, n) \tag{2}$$

abgeleitet, wo σ der Einheitsvektor des Lichtstrahls, n der Brechungsexponent in einem gegebenen Punkte des Mediums, k die Krümmung des Strahles und ϱ der Radius der Lichtstrahlenkrümmung in diesem Punkte ist.

Die Gleichung (1) umfaßt, wie Sommerfeld und Runge gezeigt haben, die geometrischen Brechungs- und Reflexionsgesetze und kann als festgestelltes Gesetz angenommen werden.

Wir nehmen an, daß das Feld des Brechungsexponenten in einer rechtwinkligen parallelepipedischen Küvette eingeschlossen ist, daß in jeder horizontalen Fläche

$$\text{grad}\, n = \text{const}$$

und

$$n = \text{const}$$

ist, daß diese Größen sich nur in vertikaler Richtung verändern und daß der Lichtstrahl in die Küvette rechtwinklig zu ihrer Seitenwand einfällt (Fig. 1).

* A. Sommerfeld und J. Runge, Ann. d. Phys. (4) **35**, 277, 1911.

Wird die Richtung des einfallenden Strahles parallel der Achse y und die Achse x in Richtung der Seite unserer Küvette entlang angenommen, so erhalten wir aus der Gleichung (2):

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{|\operatorname{grad} n|}{n} \frac{dy}{ds}, \tag{3}$$

wo ds das Differential der Strahlentrajektorie im Punkte $M(x, y)$ ist.

Die Gleichung der Strahlentrajektorie in der Küvette kann man leicht aus der Gleichung (3) in Form eines Integrals erhalten:

$$y = n_L \int_L^M \frac{dx}{\sqrt{n^2 - n_L^2}}, \tag{4}$$

wo n_L den Brechungsexponenten im Fallpunkte L und n die Funktion $n(x)$ bedeutet.

2. Interferenzstreifen von Gouy. Wir nehmen an, daß der Brechungsexponent in unserer Küvette von oben nach unten wächst, und

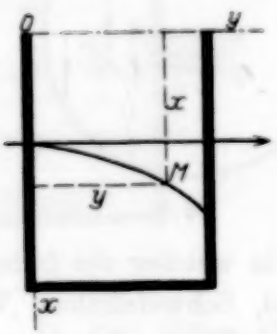


Fig. 1.

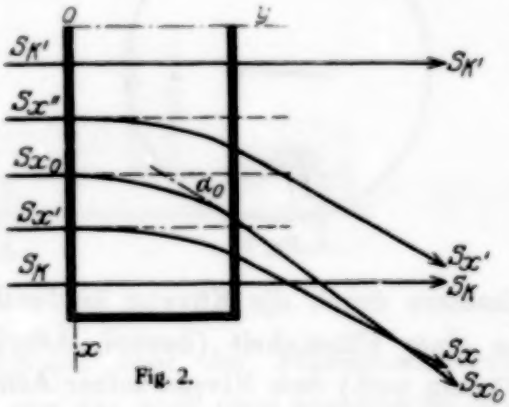


Fig. 2.

daß wir in der Fläche $x = x_0$ das Gradientenmaximum des Brechungsexponenten haben (Fig. 2).

In diesem Falle hat der Strahl S_{x_0} beim Austritt die größte Abweichung α_0 von seiner anfänglichen Richtung, und wir können für $x' < x_0$ solch ein $x'' > x_0$ finden, daß die parallelen Strahlen $S_{x'}$ und $S_{x''}$ bei ihrem Austritt aus der Küvette parallel bleiben, wenn die Gradienten des Brechungsexponenten in den Flächen $x = x'$ und $x = x''$ gleich sind. Diese Strahlen müssen aber eine optische Gangdifferenz haben. Wir nehmen weiter an, daß in den Flächen $x = k$ und $x = k'$ grad $n = 0$ ist. In diesem Falle durchdringen die Strahlen $S_{k'}$ und S_k die Küvette ohne Brechung.

Die auf die Küvette fallenden Strahlen treten aus einem schmalen, mit monochromatischem Licht beleuchteten Kollimatorspalt aus. Wenn

wir diese Strahlen in ein Fernrohr fallen lassen, so sehen wir in der Brennebene des Rohres: 1. die durch die Strahlen S_k und $S_{k'}$ erhaltene Abbildung des Kollimatorspalts ohne Ablenkung $\alpha\beta$, 2. die durch die Strahlen S_{x_0} erhaltene Abbildung des Kollimatorspalts in größter Ablenkung $\gamma\delta$ und 3. die durch das Strahlensystem $S_{x'}$, $S_{x''}$ in großer Menge erhaltenen Abbildungen des Spaltes, die zwischen $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$ liegen. Das ganze Rechteck $\alpha\beta\gamma\delta$ ist mit wechselnden hellen und dunklen Streifen bedeckt (Fig. 3).

Gouy* hat diese Erscheinung beschrieben. Er erhielt sie mit Hilfe einer Diffusion von Salz, dessen Lösung im Anfang die untere Hälfte der Küvette einnahm, während die obere mit Wasser gefüllt war.

3. Systeme der Streifen in parallelen Lichtstrahlen, die über eine Flüssigkeit gehen. Wenn ein paralleles Lichtbündel des

Fig. 3.

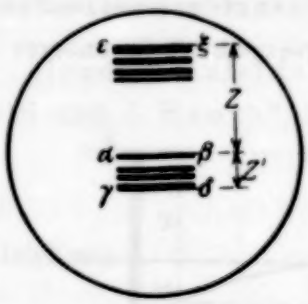


Fig. 4.

Kollimators durch die Küvette hindurchgeht, in welcher die freie Oberfläche einer Flüssigkeit (Benzol, Äthylalkohol, Schwefeläther, Wasser, Salzlösung usw.) dem Niveau seiner Achse nahe liegt, so kann man nach einer Oberflächenstörung in der Brennebene des Fernrohrs zwei Systeme von hellen und dunklen Streifen beobachten, die von dem auf dem Fadenkreuz abgebildeten Kollimatorspalt nach oben und nach unten abgelenkt sind und die die Rechtecke $\alpha\beta\gamma\delta$ und $\alpha\beta\varepsilon\xi$ erfüllen (Fig. 4).

Beide Streifensysteme verschwinden bei Annäherung an das nicht abgelenkte Spaltbild in 1 bis 3 min, und man kann sie durch Wiederholung der Oberflächenstörung von neuem hervorrufen. Die Abstände $Z = a\varepsilon$ und $Z' = \alpha\gamma$ hängen von der Art der Störung ab, immer ist jedoch $Z > Z'$. Die Existenzdauer der Streifen ist bei verschiedenen Flüssigkeiten verschieden. Besonders stabil ist das Bild bei den Versuchen mit Benzol. In diesem Falle können wir die Streifen 3 bis 4 min lang beobachten. Bei Alkohol verwischen sich die Streifen

* Gouy, C. R. **95**, 307, 1880.

nach 60 sec, und es bleiben nur unklare helle Rechtecke übrig, welche langsam verschwinden. Bei Wasser und Äther verläuft die Erscheinung noch schneller. Hier verwischen sich die Streifen oft schon 20 bis 30 sec nach Beruhigung der Flüssigkeitsoberfläche. Bei Benzol beobachten wir, daß die Streifen sich sehr leicht bilden: es genügt ein Durchstechen der Oberfläche, z. B. mit einem Thermometer, um in der Brennebene des Rohres sieben bis acht weit voneinander entfernte Streifen hervorzurufen.

4. Abschirmung der in die Küvette eintretenden Strahlen. Um sich davon zu überzeugen, daß die oben beschriebenen Streifen Interferenzstreifen sind, analog den Streifen, welche Gouy beobachtet hat, wird ein Schirm auf einer Mikrometerschraube befestigt, der in der Höhe verstellt werden kann. Wie sich zeigt, verdeckt der über der Flüssigkeitsoberfläche stehende Schirm die Streifen gebenden Strahlen

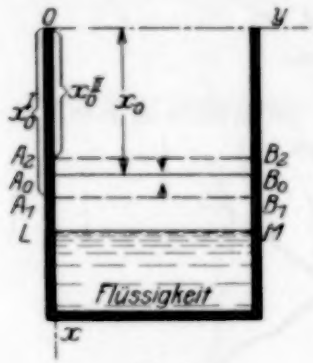


Fig. 5.

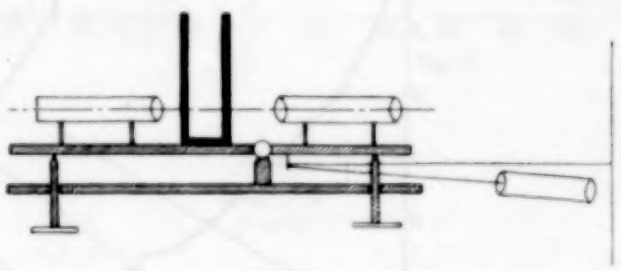


Fig. 6.

nicht. In der Höhe $H' = 2{,}8$ mm über der Flüssigkeitsoberfläche (Benzol) wird der erste Streifen von den nach oben abgelenkten Streifen überdeckt, und dabei wird die Streifung des Rechtecks $\alpha\beta\varepsilon\xi$ gestört. In der Höhe $H = 3{,}5$ mm wird das ganze obere Bild vom Schirm verdeckt. Die Höhen H und H' bleiben im Laufe der Streifenabnahme fast unverändert. Wenn wir den ersten Streifen bedecken, so verläuft die Verkleinerung des beleuchteten Rechtecks wie früher, und dieser Streifen bleibt bedeckt. Die Größe H ändert sich mit der Störungsart: beim Durchstechen der Oberfläche ist $H = 3$ mm; nach starkem Schütteln steigt H bis auf 4 mm. Wenn wir eine Glasplatte von der ungefähren Breite der Küvette vertikal auf deren Boden stellen und sie dann sechsmal von einer Wand der Küvette bis zur anderen bewegen, so bleibt die Höhe H bei dieser Störung unverändert. Bei einer Höhe von 3,9 mm wird der erste Streifen von den nach unten abgelenkten Streifen überdeckt, und bei einer Höhe von 4,3 mm verschwindet das untere Bild.

Daraus können wir schließen, daß das obere Streifensystem das Resultat der Interferenz von Strahlen ist, welche die Schichten $A_0B_0A_1B_1$ und A_1B_1LM durchdringen, und das untere Bild das Resultat der Interferenz von Strahlen darstellt, welche sowohl das Gebiet $A_0B_0A_2B_2$ als auch das höher gelegene Gebiet durchdringen. Dabei sind in den Flächen A_1B_1 und A_2B_2 des Gradientenmaximums die Gradienten des Brechungsexponenten direkt entgegengesetzt gerichtet; in der Fläche A_0B_0 ist grad $n = 0$ (Fig. 5).

Bei den Versuchen mit Benzol habe ich erhalten: $H = A_0L = B_0M = 0{,}35$ cm und $h = A_0A_1 = B_0B_1 = 0{,}07$ cm; für Alkohol: $H = 0{,}31$ cm und $h = 0.062$ cm; für Äther und Wasser $H = 0{,}28$ cm.

5. Erforschung der Strahlenablenkungen, welche entlang der Fläche A_1B_1 verlaufen, in Abhängigkeit von der Zeit.

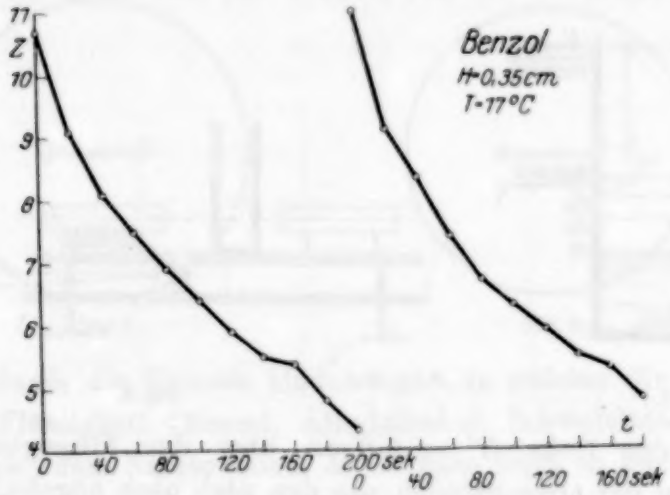


Fig. 7.

Die Strahlen, welche der Fläche A_1B_1 entlang verlaufen, geben den äußersten oberen Streifen. Zum Messen des Winkels α, um den das Fernrohr verstellt werden muß, um auf dem Fadenkreuz den Streifen $\varepsilon\xi$ und nicht $\alpha\beta$ zu erhalten, wurde auf der das Fernrohr tragenden Stange in der Nähe der Horizontalachse, um welche sich die Stange mit dem Rohr in der vertikalen Ebene dreht, ein Spiegel befestigt. Mit diesem und mit Hilfe eines zweiten Rohres wird die Vertikalskale, welche 300 cm vom Spiegel entfernt ist, beobachtet (Fig. 6).

Die Brennweite des Kollimatorobjektivs beträgt 20 cm, die Öffnung 2 cm; die Brennweite des Fernrohrobjektivs 20 cm, die Okularvergrößerung etwa 10. Der Kollimatorspalt wird mit Natriumlicht beleuchtet. Die Abmessungen der Küvette sind $2 \times 9 \times 9$ cm^3. Die Ablesungen auf der

Skale fanden alle 20 sec statt; dabei konnte man die erste Ablesung erst 20 sec nach der Oberflächenstörung vornehmen. In den folgenden Fig. 7 und 8 sind die Resultate der Messungen Z für verschiedene Zeitmomente t gegeben. Die Kurven beziehen sich auf vier verschiedene Versuche mit Benzol bei $t = 18^0$ C. Die Abfallgeschwindigkeit dieser Kurven ist fast die gleiche, nur senken sich die Kurven in Fig. 8 im Anfang ein wenig

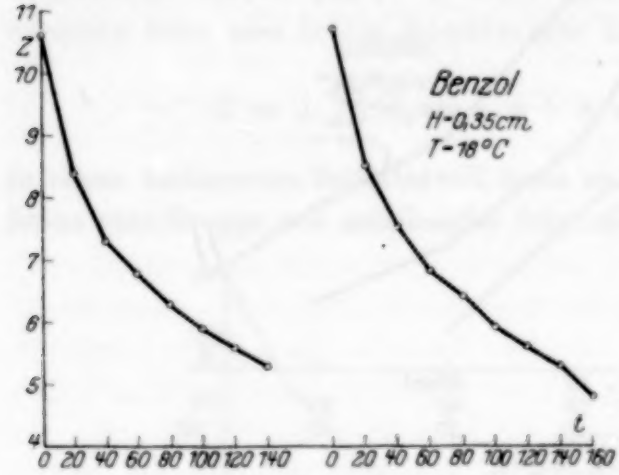


Fig. 8.

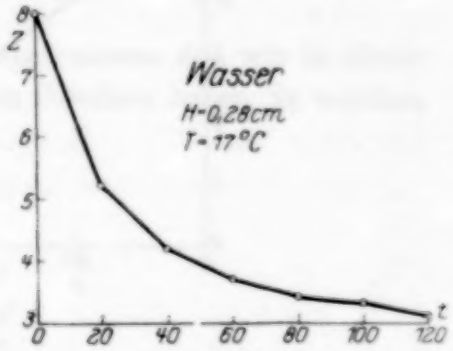


Fig. 9.

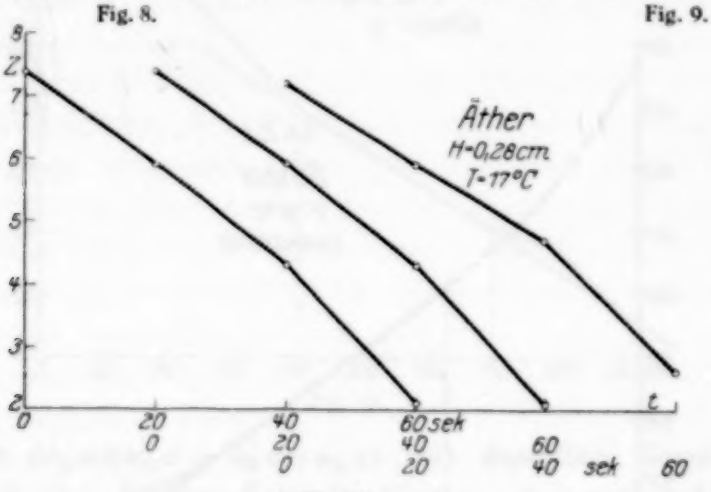


Fig. 10.

schneller. Man kann voraussetzen, daß sich die Anfangsbedingungen bei den in Fig. 7 und 8 dargestellten Versuchen etwas voneinander unterscheiden. Die Ablesungen auf den Kurven der Fig. 7 im Intervall von 40 bis 180 sec und auf denjenigen der Fig. 8 von 20 bis 160 sec fallen genau zusammen, woraus wir auf einen Ausgleich im Verlauf dieser Erscheinung bei allen vier Versuchen schließen können.

Fig. 9 bezieht sich auf einen Versuch mit Wasser, bei welchem die Streifen besonders stabil waren, was nur selten gelingt. Die Ursachen für ein Mißlingen bleiben ungeklärt.

Fig. 10 zeigt drei Versuche mit Äther. Nach der Oberflächenstörung erscheinen die Streifen leicht, nehmen jedoch schnell ab.

Fig. 11 gibt drei Versuche mit Alkohol. Die Streifen verwischen sich 60 bis 80 sec nach Beginn der Streifenabnahme.

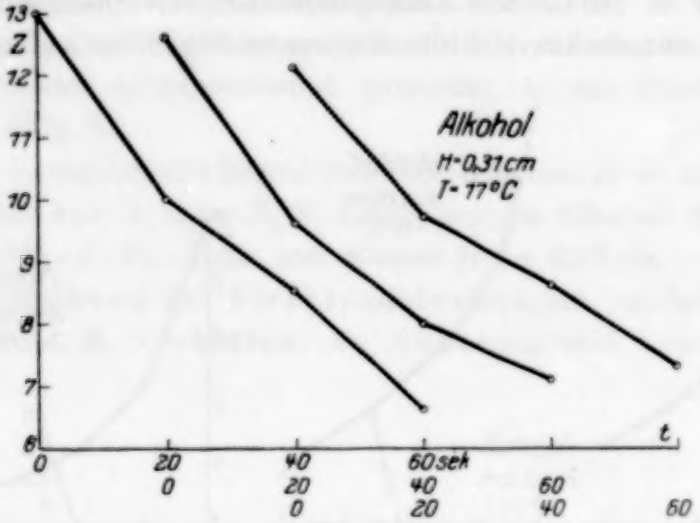


Fig. 11.

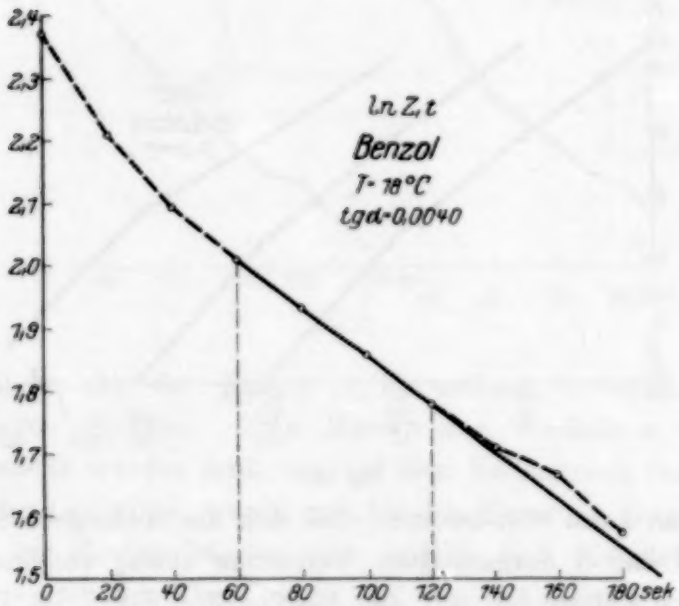


Fig. 12.

6. Kurven ($\ln Z$, t). Weiter bringen wir die Kurven ($\ln Z$, t), die wir auf Grund der Ergebnisse der vorhergehenden Paragraphen erhalten haben.

Wir sehen, daß diese Kurven im Intervall von 60 bis 120 sec geradlinig sind. Der Mittelwert aller Tangenten des Neigungswinkels dieser

Geraden ist $B = 0{,}0035$. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die Abweichungen B vom Mittelwerte unterhalb des maximal möglichen Fehlers liegen. Wir können also annehmen, daß die Größe Z im Intervall 60 bis 120 sec durch das einfache Exponentialgesetz

$$Z = A e^{-Bt} \tag{1}$$

ausgedrückt werden kann. Z stellt eine Funktion $\varphi(x, t)$ dar; diese Funktion kann man in die Fouriersche Reihe zerlegen:

$$Z = \lambda \sum_{n=1}^{n=\infty} (a_n \sin \alpha_n x + b_n \cos \alpha_n x)\, e^{-a_n^2 kt}. \tag{2}$$

In einem bestimmten Zeitintervall kann es vorkommen, daß wir in dieser Reihe eine Gruppe von aufeinander folgenden Gliedern haben, in welchen

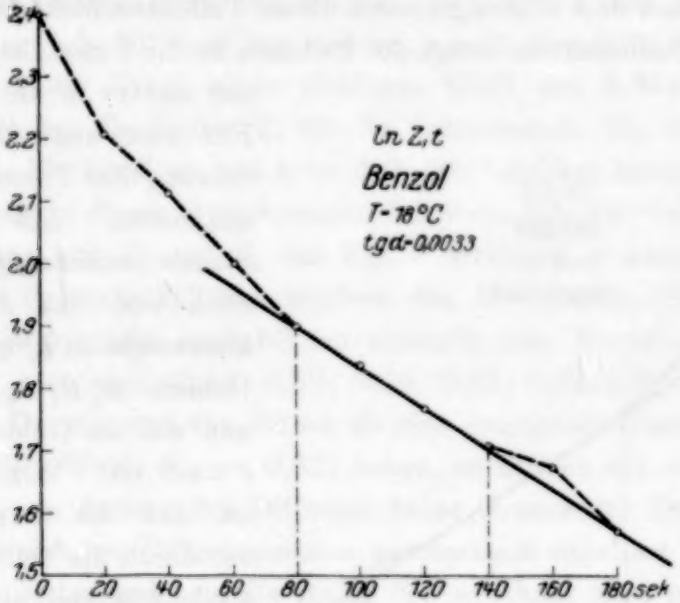


Fig. 13.

die Funktion $(a_n \sin \alpha_n x + b_n \cos \alpha_n x)$ mit derselben Geschwindigkeit zunimmt, wie der Exponentialmultiplikator abnimmt. Alle Glieder dieser Gruppe werden einander beinahe gleich sein, und ihre Summe ist bedeutend größer als die der anderen Glieder. In diesem Falle kann Z annähernd dargestellt werden durch

$$Z = \lambda N [a_\nu \sin \alpha_\nu x + b_\nu \cos \alpha_\nu x]\, e^{-a_\nu^2 kt}, \tag{3}$$

wo N die Zahl der Glieder in der vorherrschenden Gliedergrnppe der Reihe und ν der n-Wert für das erste Glied dieser Gruppe ist. Bei konstantem x erhalten wir demnach das einfache Exponentialgesetz.

Für Alkohol ist der Mittelwert aller Beobachtungen $B = 0{,}0070$; für Äther $B = 0{,}0120$.

7. Theorie. Die Existenz der Gradienten des Brechungsexponenten bedingt die Existenz eines gewissen Stromes, der diese Gradienten verwischt. Bloch*, de Broglie** und de Broglie und Blizard*** stellten in den Jahren 1907 bis 1910 die Existenz der Flüssigkeitsionen (Benzol, Vaselinöl, angesäuertes Wasser usw.) fest. L. Bloch hatte in gewissem Sinne recht, als er den Durchmesser dieser Teilchen zu 10^{-7} cm annahm. Solche Teilchen entstehen bei verschiedenen Explosionen der Oberflächenschicht einer Flüssigkeit. Ich nehme an, daß solche Teilchen die Schicht $A_1 B_1 B_2 A_2$ (Fig. 5) bilden, wobei die Konzentration in verschiedenen horizontalen Querschnitten eine und dieselbe ist. Jedoch können die Teilchen auch in dem unterhalb der Fläche $A_1 B_1$ liegenden Gebiet vorkommen, und dennoch liegt max . grad n in der Fläche $A_1 B_1$. Die Frage nach dem Bildungsprozeß dieser Teilchenschicht lasse ich offen. Der eine Diffusionsstrom trägt die Teilchen in die Flüssigkeitsoberfläche, der andere in die Atmosphäre. Für eine angenäherte Durchführung der Theorie kann man annehmen, daß die beiden Ströme unabhängig voneinander sind, und daß die Teilchenkonzentration c_0 bei $t = 0$ im Gebiete $A_1 B_1 A_0 B_0$ konstant und daß im Gebiete $A_1 B_1 L M$ $c = 0$ ist. Wir nehmen nun an, daß die Streifenabnahme nur durch die Teilchendiffusion allein während einer gewissen Zeit t zu erklären ist, so, als ob die Teilchen durch den Diffusionsstrom zur Flüssigkeitsoberfläche getragen werden könnten und dort zu existieren aufhörten. Dann ist für jedes Zeitmoment in der Fläche LM $c = 0$. Jetzt können wir das Integral der Differentialgleichung der Diffusion

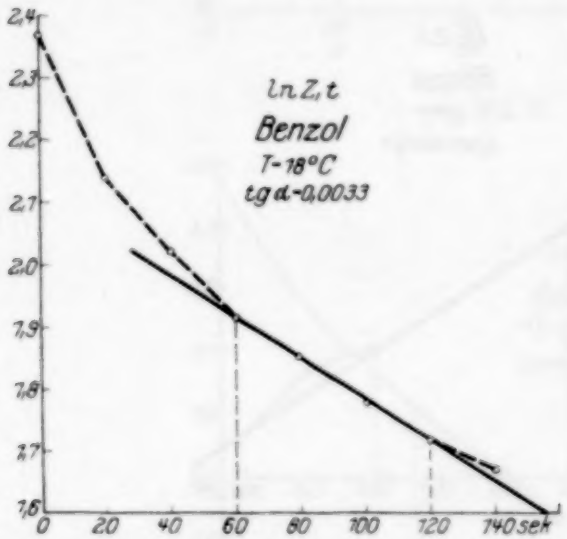


Fig. 14.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

* L. Bloch, C. R. 1908 und 1910.
** M. de Broglie, C. R. 1907.
*** M. de Broglie und L. Blizard, C. R. 1908 und 1910.

berechnen:

$$c = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{2p+1} \sin \frac{2p+1}{2H} \pi h \cos \frac{2p+1}{2H} \pi x e^{-\frac{(2p+1)^2}{4H^2} \pi^2 kt} \quad (1)$$

Nehmen wir an, daß grad c dem grad n und folglich auch den Größen Z proportional ist, so erhalten wir

$$Z = q \sum_{p=0}^{p=\infty} \sin^2 \frac{2p+1}{2H} \pi h e^{-\frac{(2p+1)^2}{4H^2} \pi^2 kt} \quad (2)$$

und aus Gleichung (3), § 6

$$B = \frac{(2p+1)^2}{4H^2} \pi^2 k,$$

woraus wir für Benzol ($H = 0{,}35$ cm) bei $p = 0$ $k = 1{,}738 \cdot 10^{-4}$ cm²/sec, bei $p = 1$ $k = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec und bei $p = 2$ $k = 0{,}69 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec erhalten. Um die Frage einer richtigen Wahl des k-Wertes zu entscheiden, habe ich die Reihe (2) für die Zeitmomente 20, 40, 60 ... sec bei $k = 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec und $k = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec berechnet. Wenn man die Resultate dieser Berechnungen bei $k = 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec durch die Mittelwerte von Z_1 und Z_2 aus Fig. 7 dividiert, so kann man sehen, daß sich die Proportionalität zwischen den berechneten Größen Q und dem Z-Mittelwerte erst nach 80 sec einstellt (die Werte $i = Q/Z$ für 20, 40, 60 ... sec sind: 0,45; 0,38; 0,34; 0,33; 0,32; 0,32; 0,32; 0,32; 0,31; 0,32). Da wir nur von 80 sec ab eine genügende Übereinstimmung der Z- und Q/i_m-Werte ($i_m = 0{,}32$) haben, so können wir sagen, daß die Fläche $A_1 B_1$ am Anfang der Diffusion keine Grenze der Teilchenschicht war, und daß sich der Diffusionsstrom automatisch reguliert und sich den Bedingungen, unter welchen die Reihe (2) berechnet war, nähert. Eine ähnliche automatische Regulierung des Diffusionsstromes hat schon J. Thovert* beobachtet. Wie J. Thovert für anfänglich ungleiche Abweichungen von den Bedingungen der Fourierschen Reihe gezeigt hat, können wir auch für die Größen Z bei verschiedenen Versuchen verschiedene Zeitverschiebungen der t-Werte annehmen. Es ist sehr interessant, daß wir eine genaue Übereinstimmung der Z- und Q/i_m-Werte bei Vergrößerung der t-Werte für Z_1 und Z_2 aus Fig. 7 um 20 sec und für Z_3 und Z_4 aus Fig. 8 um 40 sec erhalten, wie es Fig. 15 illustriert, wobei die erhaltenen i-Werte 0,31, 0,31, 0,296, 0,294, 0,294, 0,294, 0,297, 0,292, 0,296 ($i_m = 0{,}295$) sind.

* J. Thovert, Ann. de phys. **2**, 384, 1914.

Dies Zusammenfallen der Punkte (Z, t) mit der Kurve $(Q/i, t)$ kann nur bei $k = 0{,}5 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm^2/sec}$ als genügend angesehen werden. Wir können schließen, daß der Koeffizient k für Benzolteilchen dem Werte $0{,}5 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm^2/sec}$ annähernd gleich ist.

Die Ablesungen (Z, t) für Alkohol fallen mit der Kurve, die mit Hilfe der für $k = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm^2/sec}$ berechneten Reihe konstruiert ist, zusammen, was in (Fig. 16) dargestellt ist.

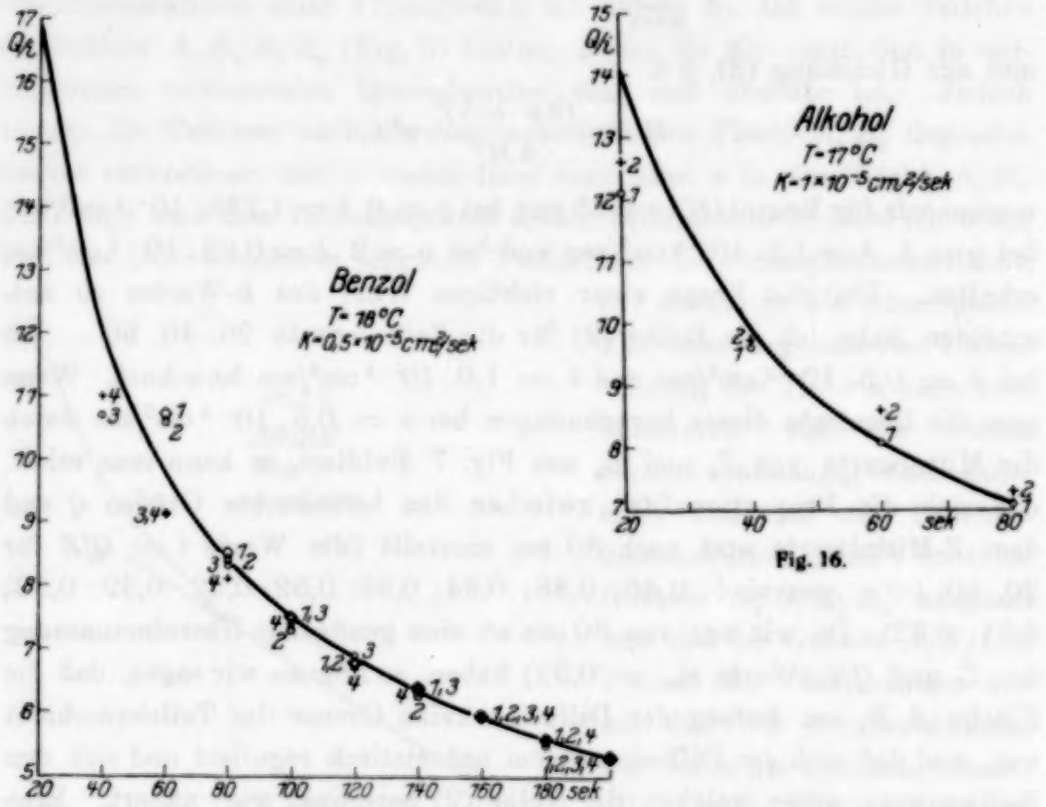


Fig. 15. Fig. 16.

Da wir die Diffusionskoeffizienten der Teilchen kennen, so können wir ihre Dimensionen nach der Einstein-Millikanschen Formel berechnen. Auf diese Weise erhalten wir für Benzolteilchen den Radius $r = 4{,}7 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}$, für Alkoholteilchen $r = 2{,}8 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}$.

Moskau, Physik. Lab. d. Pädagog. Liebknecht-Instituts, Okt. 1928.

Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein.

Von Raschco Zaycoff in Sofia.

(Eingegangen am 13. Januar 1929.)

Es werden die geometrischen Grundlagen der neuen Einsteinschen Theorie kurz besprochen und einige anknüpfende Identitäten hergeleitet. Sodann werden verschiedene Ansätze für das Hamiltonsche Prinzip in erster und für einen besonders einfachen Fall auch in zweiter Näherung berechnet und die entsprechenden Grundgleichungen aufgestellt. Für den erwähnten Fall ist die strenge Form der Grundgleichungen angegeben worden. Zuletzt wurde bemerkt, daß die Theorie inzwischen sehr weit fortgeschritten ist.

In allen bekannten Spekulationen mit der Weltgeometrie pflegt man die Fernvergleichung der geometrischen Grundbegriffe auszuschalten. Hessenberg, Schoutten u. a. haben gezeigt, daß man sehr verschiedene Nahevergleichungsgeometrien aufbauen kann, indem man die den verschiedenen geometrischen Größen eigentümlichen Funktionen einem System nichtintegrabler Gleichungen unterwirft. Schon Riemann baute eine Geometrie auf, in der die Richtung von dem Wege abhängt. Diese benutzte A. Einstein zur Interpretation des Relativitätspostulats. H. Weyl und A. S. Eddington gingen weiter. Sie dehnten diesen nichtintegrablen Zug der Weltgeometrie auch auf die übrigen Begriffe, wie die Längen, Winkel und Volumina, aus. Ferner zog man Geometrien mit Torsion (Cartan, L. Infeld, K. Hattori) in Betracht, und schließlich ging man zu der Nichtintegrabilität des kovarianten Maßsystems (die reinen 1 und 0) über, so daß unabhängig von der rein geometrischen Struktur noch eine zusätzliche arithmetische Struktur eingeführt wurde (Schoutten, H. J. Gramatzki). Auch die fünfdimensionalen Theorien (Th. Kaluza, O. Klein, H. Mandel, E. Reichenbächer, Verfasser) schließen die Fernvergleichung aus.

Gegenüber allen diesen Konzeptionen nahm A. Einstein kürzlich* eine ganz unerwartete Stellung ein. Er machte für die Weltgeometrie den einfachst-möglichen Ansatz — die Integrabilität ihrer Grundbegriffe. Auf diesem Wege gelangt man zu nichtlinearen Gleichungen zweiter Ordnung für die weltgeometrischen Funktionen, aus denen sich der physikalische Zustand berechnen läßt.

---

* A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1928, Nr. 17/18.

In erster Näherung ergeben sich:

a) die Maxwellschen Gleichungen,

b) die von K. Lanczos betrachtete, dem Machschen Prinzip unterworfene Form der Gravitationsgesetze.

Die Durchführung der zweiten Näherung weist auf erhebliche Abweichungen vom Superpositionsprinzip der Felder hin, welche für das Auftreten der Materie verantwortlich sind.

Erster Teil. Geometrische Grundlagen.

§ 1. Wir beziehen die Punkte der Raum–Zeit stetig und ein-eindeutig auf ein Gaußsches Koordinatensystem S. Die Strukturordnung der Punkte wird nicht geändert, wenn die Koordinaten gemäß

$$\bar{x}^\alpha = \bar{x}^\alpha(x^1, x^2, x^3, x^4) \tag{1}$$

transformiert werden.

Wir können uns ferner vorstellen, daß in jedem Punkte eine euklidische tangentiale Raum-Zeit E_T angebaut ist. Es sei jetzt mit E_T ein System von vier Einheitsvektoren (das Vierbein) — (h_m) fest verbunden. $h_{\alpha m}$ ist die Projektion von (h_m) auf die gedachte Verlängerung von dx^α. A^α sei die auf ähnliche Weise auf S bezogene α-te Komponente eines beliebigen in E_T liegenden Vektors (A). Wir bezeichnen mit A_m die Projektion von (A) auf die gedachte Verlängerung von (h_m). Dann ist offenbar

$$\left.\begin{aligned} A_m = h_{\alpha m} A^\alpha,\quad A^\alpha = h^{\alpha m} A_m,\quad h_{\alpha m} h^{\beta m} = \varepsilon_\alpha^{\ \beta},\quad h_{\nu m} h^{\nu n} = \varepsilon_m^{\ n},\\ \text{wobei } \varepsilon_x^{\ y} = \begin{cases} 1, & x = y,\\ 0, & x \neq y. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die $h_{\alpha m}$ sind Koordinatenfunktionen. Für die Verrückung (ds), die den Punkt $P(x^\alpha)$ in den benachbarten Punkt $P'(x^\alpha + dx^\alpha)$ überführt, gilt nach (2)

$$ds_m = h_{\alpha m}\, dx^\alpha. \tag{3}$$

Durch das Vierbein wird in E_T ein kartesisches System dargestellt. Demnach wird

$$(A)^2 = \sum_m A_m^2 = g_{\alpha\beta} A^\alpha A^\beta \tag{4}$$

mit

$$g_{\alpha\beta} = h_{\alpha m} h_{\beta m},$$

woraus auch

$$h_{\alpha m} = g_{\alpha\nu} h^{\nu m},\quad |h_{\alpha m}|^2 = |g_{\alpha\beta}| = g$$

ist. Setzen wir $A_\alpha = g_{\alpha\nu} A^\nu$, so folgt nach (2) und (4)

$$A_m = A_\alpha h^{\alpha m}. \tag{5}$$

Es gelten die Transformationsformeln *

$$A^\alpha = \frac{\partial x^\alpha}{\partial \bar{x}^\nu} \bar{A}^\nu, \quad h_{\alpha m} = \frac{\partial \bar{x}^\nu}{\partial x_\alpha} \bar{h}_{\nu m}. \tag{6}$$

§ 2. Nun ist

$$d A_m = h_{\alpha m} \nabla_\mu A^\alpha \, d x^\mu, \tag{7}$$

wobei

$$\nabla_\mu A^\alpha = \frac{\partial A^\alpha}{\partial x_\mu} + \Delta^\alpha_{\lambda\mu} A^\lambda$$

und

$$\Delta^\alpha_{\lambda\mu} = h^{\alpha m} \frac{\partial h_{\lambda m}}{\partial x_\mu};$$

ferner

$$h_{\lambda m} \frac{\partial h^{\alpha m}}{\partial x_\mu} = - \Delta^\alpha_{\lambda\mu}, \quad \nabla_\mu A_\lambda = \frac{\partial A_\lambda}{\partial x_\mu} - \Delta^\alpha_{\lambda\mu} A_\alpha. \tag{8}$$

Die Größen $\Delta^\nu_{\lambda\mu}$ gehorchen dem Transformationsgesetz

$$\Delta^\nu_{\lambda\mu} = \frac{\partial^2 \bar{x}^\alpha}{\partial x_\lambda \partial x_\mu} \frac{\partial x^\nu}{\partial \bar{x}^\alpha} + \frac{\partial \bar{x}^\alpha}{\partial x_\lambda} \frac{\partial \bar{x}^\beta}{\partial x_\mu} \frac{\partial x^\nu}{\partial \bar{x}^\gamma} \bar{\Delta}^\gamma_{\alpha\beta}. \tag{9}$$

Für eine parallele infinitesimale Verschiebung des Vektors (A) ist

$$d A_m = 0, \quad \nabla_\mu A^\alpha = 0, \quad \nabla_\mu A_\alpha = 0, \tag{10}$$

im besonderen

$$\nabla_\mu g_{\alpha\beta} = 0, \quad \nabla_\mu h_{\alpha m} = 0, \quad \nabla_\mu h^{\alpha m} = 0. \tag{11}$$

Die Vierbeine in der Umgebung eines Punktes sind also parallel eingestellt. Wir setzen

$$\Delta^\nu_{\sigma\varrho} - \Delta^\nu_{\varrho\sigma} = h^{\nu m} \left(\frac{\partial h_{\sigma m}}{\partial x_\varrho} - \frac{\partial h_{\varrho m}}{\partial x_\sigma} \right) = A^{\cdot\cdot\nu}_{\sigma\varrho}. \tag{12}$$

Nach einer Umrechnung wird

$$\Delta^\nu_{\sigma\varrho} = \Gamma^\nu_{\sigma\varrho} + \Pi^{\cdot\cdot\nu}_{\sigma\varrho}, \tag{13}$$

mit

$$\Gamma^\nu_{\sigma\varrho} = \tfrac{1}{2} g^{\nu\alpha} \left\{ \frac{\partial g_{\varrho\alpha}}{\partial x_\sigma} + \frac{\partial g_{\sigma\alpha}}{\partial x_\varrho} - \frac{\partial g_{\sigma\varrho}}{\partial x_\alpha} \right\}$$

und

$$\Pi^{\cdot\cdot\nu}_{\sigma\varrho} = \tfrac{1}{2} \left(A^{\cdot\cdot\nu}_{\sigma\varrho} + A^\nu_{\sigma,\varrho} + A^\nu_{\varrho,\sigma} \right).$$

Bezeichnen wir die Riemannsche Ableitung einer Größe $A^{\cdot\cdot\beta\cdot\cdot}_{\alpha\cdot\cdot\cdot}$ nach x^μ mit $\delta_\mu A^{\cdot\cdot\beta\cdot\cdot}_{\alpha\cdot\cdot\cdot}$, so folgt im besonderen

$$\delta_\mu h_{\alpha m} = \tfrac{1}{2} h^{\nu m} \left(A_{\alpha\mu\nu} + A_{\alpha\nu\mu} + A_{\mu\nu\alpha} \right). \tag{14}$$

Wir bilden ferner:

$$(d_1 d_2 - d_2 d_1) s_m = A^{\cdot\cdot\nu}_{\sigma\varrho} h_{\nu m} d_1 x^\varrho d_2 x^\sigma. \tag{15}$$

---

* Alle durch eigentlich orthogonale Substitutionen mit konstanten Koeffizienten ϑ_{mr} auseinander hervorgehenden Vierbeine $h^*_{\alpha m} = \vartheta_{mr} h_{\alpha r}$ sind äquivalent, denn der metrische Zusammenhang $(g_{\alpha\beta})$ wird dadurch nicht beeinflußt.

Diese Formel definiert die „Torsion". Nehmen wir an, es sei überall

$$(d_1 d_2 - d_2 d_1)\, s_m = 0. \tag{16}$$

Dann ist

$$A_{\sigma\varrho}^{\cdot\cdot\cdot\nu} = 0. \tag{17}$$

Umgekehrt, wenn (17) gilt, so folgt auch (16), und wir haben

$$\frac{\partial h_{\sigma m}}{\partial x_\varrho} - \frac{\partial h_{\varrho m}}{\partial x_\sigma} = 0. \tag{18}$$

In diesem Falle können wir vier Funktionen

$$\xi_m = \xi_m(x^1, x^2, x^3, x^4) \tag{19}$$

derart definieren, daß

$$h_{\alpha m} = \frac{\partial \xi_m}{\partial x^\alpha}. \tag{20}$$

Wir machen die Koordinatentransformation (19), also $\bar{h}_{\alpha m} = \dfrac{\partial x^\nu}{\partial \xi_\alpha} h_{\nu m}$. Nach (7), (9) und (20) folgt dann

$$\bar{h}_{\alpha m} = \varepsilon_{\alpha m}, \quad \bar{g}_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta}, \quad \bar{\Delta}_{\sigma\varrho}^{\nu} = 0. \tag{21}$$

Es muß also in einer metrischen integrablen Welt $(d_1 d_2 - d_2 d_1)\, s_m \neq 0$ sein. Vermittelst der nichtintegrablen Gleichungen

$$d x_0^\alpha = \varkappa_\nu^{\cdot\alpha}\, d x^\nu, \quad \varkappa_\nu^{\cdot\alpha} = \varkappa_\nu^{\cdot\alpha}(x^1, x^2, x^3, x^4) \tag{22}$$

können wir das Transformationsgesetz erweitern:

$$h_{\alpha m} = \varkappa_\alpha^{\cdot\nu} \mathring{h}_{\nu m}, \quad A^\alpha = \tilde{\varkappa}_\nu^{\cdot\alpha} \mathring{A}^\nu, \quad \varkappa_\sigma^{\cdot\nu} \tilde{\varkappa}_\nu^{\cdot\varrho} = \varepsilon_\sigma^{\cdot\varrho}, \tag{23}$$

wobei $\mathring{h}_{\nu m}$, $\mathring{A}^\nu$ Funktionen der x^α, aber nicht der x_0^α darstellen! Wählen wir (22) so aus, daß $\mathring{h}_{\nu m} = \varepsilon_{\nu m}$ ist, so folgt $h_{\alpha m} = \varkappa_\alpha^{\cdot m}$, $d x_0^m = d s_m$. Existiert also eine Torsion gemäß (15), so kann die Metrik der integrablen Welt nur durch eine Transformation von der Art (22) zum Verschwinden gebracht werden. Gilt aber (16), so reicht dazu die gewöhnliche Transformation (19) aus.

§ 3. Da

$$(d_1 d_2 - d_2 d_1)\, A_m = A^\nu \left\{ \frac{\partial}{\partial x_\varrho}\left(\frac{\partial h_{\nu m}}{\partial x_\sigma}\right) - \frac{\partial}{\partial x_\sigma}\left(\frac{\partial h_{\nu m}}{\partial x_\varrho}\right) \right\} d_1 x^\varrho\, d_2 x^\sigma \equiv 0, \tag{24}$$

so folgt nach Anwendung des Stokesschen Satzes:

$$\iint (d_1 d_2 - d_2 d_1)\, A_m = \oint d A_m \equiv 0. \tag{25}$$

Die Fernvergleichung von Richtungen ist auch möglich; ferner ist

$$P_{\nu\varrho\sigma}^{\cdot\cdot\cdot\alpha} = -\, h^{\alpha m}\left\{ \frac{\partial}{\partial x_\varrho}\left(\frac{\partial h_{\nu m}}{\partial x_\sigma}\right) - \frac{\partial}{\partial x_\sigma}\left(\frac{\partial h_{\nu m}}{\partial x_\varrho}\right) \right\} = R_{\nu\varrho\sigma}^{\cdot\cdot\cdot\alpha} - \delta_\varrho\, \Pi_{\nu\sigma}^{\cdot\cdot\alpha}$$
$$+ \delta_\sigma\, \Pi_{\nu\varrho}^{\cdot\cdot\alpha} + \Pi_{\nu\varrho}^{\cdot\cdot\varkappa}\, \Pi_{\varkappa\sigma}^{\cdot\cdot\alpha} - \Pi_{\nu\sigma}^{\cdot\cdot\varkappa}\, \Pi_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\alpha} \equiv 0 \tag{26}$$

mit

$$R_{\nu\varrho\sigma}^{\cdot\cdot\cdot\alpha} = -\frac{\partial \Gamma_{\nu\sigma}^\alpha}{\partial x_\varrho} + \frac{\partial \Gamma_{\nu\varrho}^\alpha}{\partial x_\sigma} + \Gamma_{\nu\varrho}^\varkappa \Gamma_{\varkappa\sigma}^\alpha - \Gamma_{\nu\sigma}^\varkappa \Gamma_{\varkappa\varrho}^\alpha.$$

Die Identitäten (26), welche ausdrücken, daß die durch $P_{\nu\varrho\sigma}^{\cdot\cdot\cdot\alpha}$ beschriebenen Krümmungsverhältnisse identisch verschwinden, sind invariant nicht nur gegenüber Transformationen (19), sondern auch gegenüber Transformationen (22). In den nichtintegrablen Geometrien sind die $dh_{\nu m}$ keine vollständigen Differentiale, und daher wird $P_{\nu\varrho\sigma}^{\cdot\cdot\cdot\alpha} \neq 0$. Wir setzen

$$A_{\mu\cdot\cdot\cdot\cdot\varkappa}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\varkappa} = A_\mu, \tag{27}$$

woraus auch

$$\Pi_{\mu\cdot\cdot\cdot\cdot\varkappa}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\varkappa} = A_\mu$$

folgt. Ferner

$$R_{\alpha\beta\cdot\cdot\cdot\varkappa}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\varkappa} = R_{\alpha\beta}, \quad R_{\alpha\beta}g^{\alpha\beta} = R.$$

Dann ist

$$\tfrac{1}{2}(P_{\alpha\beta\cdot\cdot\cdot\varkappa}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\varkappa} + P_{\beta\alpha\cdot\cdot\cdot\varkappa}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\varkappa}) = R_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2}\{\delta_\alpha A_\beta + \delta_\beta A_\alpha\} + \tfrac{1}{2}\delta_\mu\{A_{\alpha\cdot\cdot\beta}^{\mu} + A_{\beta\cdot\cdot\alpha}^{\mu}\}$$
$$+ \tfrac{1}{4}\{A_{\mu\varkappa\alpha}A_{\cdot\cdot\cdot\beta}^{\mu\varkappa} - A_{\alpha\mu\varkappa}A_{\cdot\cdot\cdot\beta}^{\mu\varkappa} - A_{\beta\mu\varkappa}A_{\cdot\cdot\cdot\alpha}^{\mu\varkappa}\} + \tfrac{1}{2}\{A_{\alpha\cdot\cdot\beta}^{\mu} + A_{\beta\cdot\cdot\alpha}^{\mu}\}A_\mu \equiv 0. \tag{28}$$

$$\tfrac{1}{2}(P_{\alpha\beta\cdot\cdot\cdot\varkappa}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\varkappa} - P_{\beta\alpha\cdot\cdot\cdot\varkappa}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\varkappa}) = \tfrac{1}{2}\{\delta_\alpha A_\beta - \delta_\beta A_\alpha\} + \tfrac{1}{2}\delta_\mu A_{\alpha\cdot\cdot\beta}^{\cdot\cdot\mu}$$
$$+ \tfrac{1}{4}\{A_{\alpha\mu\varkappa}A_{\cdot\cdot\cdot\beta}^{\mu\varkappa} - A_{\beta\mu\varkappa}A_{\cdot\cdot\cdot\alpha}^{\mu\varkappa}\} + \tfrac{1}{2}A_{\alpha\cdot\cdot\beta}^{\cdot\cdot\mu}A_\mu \equiv 0. \tag{29}$$

$$P = R - \delta_\mu A^\mu + \tfrac{1}{2}A_{\mu\alpha\beta}A^{\mu\beta\alpha} + \tfrac{1}{4}A_{\alpha\beta\gamma}A^{\alpha\beta\gamma} - A_\mu A^\mu \equiv 0. \tag{30}$$

Wir setzen

$$\frac{c^2}{2}g_{\alpha\beta} = \psi_{\alpha\beta} = \text{Gravitationspotentiale},$$

$$\frac{\varepsilon}{2}A_\mu = \Phi_\mu = \text{elektromagnetische Potentiale}.$$

c = Vakuumlichtgeschwindigkeit, ε = Konstante von der Dimension einer elektrischen Ladung. Die Grundgleichungen, nach welchen die $h_{\mu m}$ bestimmt werden sollen, müssen die $h_{\mu m}$ und deren Ableitungen höchstens bis zur zweiten Ordnung enthalten.

Wir können die Ableitbarkeit der Grundgleichungen aus einem Variationsprinzip

$$\delta\int H\,dx^1\,dx^2\,dx^3\,dx^4 = 0 \tag{31}$$

fordern. $\delta h_{\mu m}$, $\delta\left(\frac{\partial h_{\mu m}}{\partial x_\varrho}\right)$ verschwindet an dem Rande des Integrationsgebietes.

Zweiter Teil. Grundgleichungen.

§ 1. Die Funktion H kann entweder nur die $h_{\mu m}$ und deren Ableitungen erster Ordnung enthalten, oder auch die Ableitungen zweiter Ordnung, aber diese linear, mit Koeffizienten, die allein von $h_{\mu m}$ herrühren.

Beispiele der ersten Art:

$$H_1 = A_{\alpha\beta\gamma}A^{\alpha\beta\gamma}\sqrt{g}, \quad H_2 = A_{\mu\alpha\beta}A^{\mu\beta\alpha}\sqrt{g}, \quad H_3 = A_\mu A^\mu\sqrt{g}.$$

Beispiele der zweiten Art:

$$H_4 = \delta_\mu A^\mu\sqrt{g}, \quad H_5 = R\sqrt{g}.$$

Nach (30) sind alle diese fünf Ansätze durch die Identität

$$H_1 + 2H_2 - 4H_3 - 8H_4 + 4H_5 \equiv 0 \tag{32}$$

verknüpft. Auch eine lineare Kombination

$$H = \sum_{m=1}^{5} C_m H_m, \quad C_m = \text{Konstanten}, \tag{33}$$

kann probiert werden. A. Einstein diskutierte in erster Näherung nur den Ansatz H_2 und fügte hinzu, daß auch H_1 zu ähnlichen Ergebnissen führt.

Nun wollen wir annehmen, daß die $h_{\alpha m}$ sehr wenig von dem euklidischen Werte $\varepsilon_{\alpha m}$ abweichen. Wir können dann die Grundgleichungen nach sukzessiver Approximation auflösen, indem wir zuerst die Gleichungen erster Näherung, dann diese zweiter Näherung usw. auflösen.

Bei Beschränkung auf die erste und die zweite Näherung wird

$$h_{\alpha m} = \varepsilon_{\alpha m} + \overline{K}_{\alpha m} + \overline{\overline{K}}_{\alpha m}, \quad h^{\alpha m} = \varepsilon_{\alpha m} - \overline{K}_{m\alpha} - \overline{\overline{K}}_{m\alpha} + \overline{K}_{mr}\overline{K}_{r\alpha}, \tag{34}$$

und wenn wir setzen:

$$\overline{K}_{\alpha\beta} + \overline{K}_{\beta\alpha} = \bar{g}_{\alpha\beta}, \quad \overline{\overline{K}}_{\alpha\beta} + \overline{\overline{K}}_{\beta\alpha} + \overline{K}_{\alpha\varkappa}\overline{K}_{\beta\varkappa} = \bar{\bar{g}}_{\alpha\beta}, \tag{35}$$

so folgt:

$$\left.\begin{aligned} g_{\alpha\beta} &= \varepsilon_{\alpha\beta} + \bar{g}_{\alpha\beta} + \bar{\bar{g}}_{\alpha\beta}, \quad g^{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta} - \bar{g}_{\alpha\beta} - \bar{\bar{g}}_{\alpha\beta} + \bar{g}_{\alpha\varkappa}\bar{g}_{\beta\varkappa}, \\ \sqrt{g} &= 1 + \tfrac{1}{2}\bar{g}_{\mu\mu} + \tfrac{1}{2}\bar{\bar{g}}_{\mu\mu} + \tfrac{1}{8}\bar{g}_{\mu\mu}\bar{g}_{\varkappa\varkappa} - \tfrac{1}{4}\bar{g}_{\mu\varkappa}\bar{g}_{\mu\varkappa}. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Ferner ist

$$\left.\begin{aligned} A_{\mu\alpha}^{\beta} &= \frac{\partial \overline{K}_{\mu\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{K}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \overline{\overline{K}}_{\mu\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{\overline{K}}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu} - \overline{K}_{\varkappa\beta}\left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\varkappa}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{K}_{\alpha\varkappa}}{\partial x_\mu}\right), \\ A_\alpha &= \frac{\partial \overline{K}_{\alpha\mu}}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \overline{K}_{\mu\mu}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial \overline{\overline{K}}_{\alpha\mu}}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \overline{\overline{K}}_{\mu\mu}}{\partial x_\alpha} + \overline{K}_{\varkappa\mu}\left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\varkappa}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{K}_{\alpha\varkappa}}{\partial x_\mu}\right). \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Eine Berechnung liefert auch:

$$R_{\alpha\beta} = \overline{R}_{\alpha\beta} + \overline{\overline{R}}_{\alpha\beta}.$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{R}_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2}\left\{-\frac{\partial^2 \bar{g}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} + \frac{\partial^2 \bar{g}_{\mu\alpha}}{\partial x_\mu \partial x_\beta} + \frac{\partial^2 \bar{g}_{\mu\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha} - \frac{\partial^2 \bar{g}_{\mu\mu}}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\right\}, \\ \overline{R} &= -\frac{\partial^2 \bar{g}_{\mu\mu}}{\partial x_\varrho^2} + \frac{\partial^2 \bar{g}_{\mu\varkappa}}{\partial x_\mu \partial x_\varkappa}, \\ \overline{\overline{R}}_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2}\left\{-\frac{\partial^2 \bar{\bar{g}}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} + \frac{\partial^2 \bar{\bar{g}}_{\mu\alpha}}{\partial x_\mu \partial x_\beta} + \frac{\partial^2 \bar{\bar{g}}_{\mu\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha} - \frac{\partial^2 \bar{\bar{g}}_{\mu\mu}}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\right\} \\ &\quad - \frac{1}{4}\bar{g}_{\varkappa\sigma}\left\{\frac{\partial}{\partial x_\varkappa}\left(\frac{\partial \bar{g}_{\beta\sigma}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial \bar{g}_{\alpha\sigma}}{\partial x_\beta}\right) - \frac{\partial^2 \bar{g}_{\alpha\beta}}{\partial x_\varkappa \partial x_\sigma} - \frac{\partial^2 \bar{g}_{\varkappa\sigma}}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\right\} \\ &\quad - \frac{1}{4}\left(\frac{\partial \bar{g}_{\alpha\varkappa}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial \bar{g}_{\beta\varkappa}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \bar{g}_{\alpha\beta}}{\partial x_\varkappa}\right)\cdot\left(\frac{\partial \bar{g}_{\mu\varkappa}}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \bar{g}_{\mu\mu}}{\partial x_\varkappa}\right) \\ &\quad - \frac{1}{4}\left(\frac{\partial \bar{g}_{\alpha\varkappa}}{\partial x_\sigma} + \frac{\partial \bar{g}_{\varkappa\sigma}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \bar{g}_{\alpha\sigma}}{\partial x_\varkappa}\right)\cdot\left(\frac{\partial \bar{g}_{\beta\sigma}}{\partial x_\varkappa} + \frac{\partial \bar{g}_{\sigma\varkappa}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \bar{g}_{\beta\varkappa}}{\partial x_\sigma}\right)\cdot \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Die Bianchischen Identitäten $\delta_\mu \{R_\alpha^{\cdot\mu} - \frac{1}{2}\varepsilon_\alpha^{\cdot\mu} R\} \equiv 0$ liefern in erster Näherung

$$\frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\overline{R}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\varepsilon_{\alpha\beta}\overline{R}\right) \equiv 0. \tag{39}$$

Setzen wir

$$\overline{X}_{\alpha\beta} = \frac{\partial \overline{A}_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{A}_\alpha}{\partial x_\beta},$$

so ergibt (29)

$$\overline{X}_{\alpha\beta} = -\frac{\partial}{\partial x_\mu}\overline{A}_{\alpha\beta\mu}. \tag{40}$$

Aus (30) folgt:

$$\overline{R} = 2\frac{\partial}{\partial x_\mu}\overline{A}_\mu. \tag{41}$$

Schließlich bekommen wir aus (28):

$$\overline{R}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \overline{A}_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{A}_\alpha\right) - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}(\overline{A}_{\alpha\mu\beta} + \overline{A}_{\beta\mu\alpha}). \tag{42}$$

Wir betrachten die erste Näherung. Es ist:

$$\left.\begin{aligned}
\overline{H}_1 &= \left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{K}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu}\right)\cdot\left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{K}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu}\right),\\
\overline{H}_2 &= \left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\alpha}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \overline{K}_{\beta\alpha}}{\partial x_\mu}\right)\cdot\left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{K}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu}\right),\\
\overline{H}_3 &= \left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\varkappa}}{\partial x_\varkappa} - \frac{\partial \overline{K}_{\varkappa\varkappa}}{\partial x_\mu}\right)\cdot\left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\varkappa}}{\partial x_\varkappa} - \frac{\partial \overline{K}_{\varkappa\varkappa}}{\partial x_\mu}\right),\\
\overline{H}_4 &= \left(\frac{\partial \overline{K}_{\alpha\varkappa}}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \overline{K}_{\mu\varkappa}}{\partial x_\alpha}\right)\frac{\partial}{\partial x_\mu}\overline{K}_{\varkappa\alpha} + \left\{\frac{\partial}{\partial x_\mu}(\overline{K}_{\mu\varkappa} + \overline{K}_{\varkappa\mu})\right.\\
&\left. - \frac{\partial \overline{K}_{\varrho\varrho}}{\partial x_\varkappa}\right\}\left(\frac{\partial \overline{K}_{\alpha\alpha}}{\partial x_\varkappa} - \frac{\partial \overline{K}_{\varkappa\alpha}}{\partial x_\alpha}\right) + (1 + \overline{K}_{\varrho\varrho})\frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{K}_{\alpha\alpha}}{\partial x_\mu}\right)\\
&- (\overline{K}_{\mu\varkappa} + \overline{K}_{\varkappa\mu})\frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(\frac{\partial \overline{K}_{\varkappa\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{K}_{\alpha\alpha}}{\partial x_\varkappa}\right) - \overline{K}_{\varkappa\alpha}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\varkappa}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \overline{K}_{\alpha\varkappa}}{\partial x_\mu}\right),\\
\overline{H}_5 &= -\frac{1}{4}\overline{H}_1 - \frac{1}{2}\overline{H}_2 + \overline{H}_3 + 2\overline{H}_4.
\end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Man erkennt, daß die hervorgehenden Grundgleichungen lineare Funktionen der $\frac{\partial^2 \overline{K}_{\alpha m}}{\partial x_\varrho \partial x_\sigma}$ mit konstanten Koeffizienten darstellen. Zu ähnlichen Gleichungen führt jede lineare Kombination (33).

§ 2. Für $\overline{H}_1$ lauten die Grundgleichungen:

$$\overline{\Phi}^{(1)}_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \overline{K}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} - \frac{\partial^2 \overline{K}_{\mu\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\mu}\overline{A}_{\alpha\mu\beta} = 0. \tag{44}$$

Daraus folgt:

$$\frac{\partial \overline{\Phi}^{(1)}_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} \equiv 0 \tag{45}$$

und

$$\frac{\partial \overline{A}_\mu}{\partial x_\mu} = -\varepsilon_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\overline{A}_{\alpha\mu\beta} = 0; \tag{46}$$

dann nach (41) und (46):

$$\overline{R} = 0; \tag{47}$$

schließlich aus (42) und (44):

$$\overline{R}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \overline{A}_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial \overline{A}_\alpha}{\partial x_\beta}\right). \tag{48}$$

Aus (39), (46), (48) folgt:

$$\frac{\partial^2 \overline{A}_\alpha}{\partial x_\mu^2} = 0. \tag{49}$$

Für $\overline{H}_2$ haben wir:

$$\overline{\Phi}^{(2)}_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \overline{K}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} - \frac{\partial^2 \overline{K}_{\mu\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha} + \frac{\partial^2 \overline{K}_{\beta\mu}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha} - \frac{\partial^2 \overline{K}_{\alpha\mu}}{\partial x_\mu \partial x_\beta}$$

$$= \frac{\partial}{\partial x_\mu}(\overline{A}_{\alpha\mu\beta} + \overline{A}_{\beta\alpha\mu}) = 0, \tag{50}$$

woraus

$$\frac{\partial \overline{\Phi}^{(2)}_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \equiv 0. \tag{51}$$

Nach (40) und (50) ist

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu}\overline{A}_{\beta\mu\alpha} = \overline{X}_{\alpha\beta}, \tag{52}$$

woraus auch

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu}(\overline{A}_{\alpha\mu\beta} + \overline{A}_{\beta\mu\alpha}) = \overline{X}_{\beta\alpha} + \overline{X}_{\alpha\beta} = 0 \tag{53}$$

folgt. Nach (42) folgt dann (48), aus (52):

$$\frac{\partial \overline{A}_\mu}{\partial x_\mu} = -\varepsilon_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\overline{A}_{\alpha\mu\beta} = -\varepsilon_{\alpha\beta}\overline{X}_{\beta\alpha} = 0,$$

und daraus ergibt sich nach (41) auch (47). Aus (39), (46), (48) folgt ferner (49). $\overline{H}_2$ liefert in der Tat gleiche Ergebnisse wie $\overline{H}_1$. Für den Ansatz $\overline{H}_3$ ist

$$\overline{\Phi}^{(3)}_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \overline{K}_{\alpha\mu}}{\partial x_\mu \partial x_\beta} - \frac{\partial^2 \overline{K}_{\mu\mu}}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + \varepsilon_{\alpha\beta}\left(\frac{\partial^2 \overline{K}_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho^2} - \frac{\partial^2 \overline{K}_{\mu\varrho}}{\partial x_\nu \partial x_\varrho}\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{A}_\alpha - \varepsilon_{\alpha\beta}\frac{\partial \overline{A}_\mu}{\partial x_\mu} = 0. \tag{54}$$

Daraus folgt erstens

$$\frac{\partial \overline{\Phi}^{(3)}_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} \equiv 0 \tag{55}$$

und dann aus (54)

$$\overline{X}_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\overline{A}_\beta - \frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{A}_\alpha = 0. \tag{56}$$

$\overline{H}_3$ führt also zu paradoxen Ergebnissen.

Wir betrachten wiederum die Ansätze $\overline{H}_1$ und $\overline{H}_2$. Aus (44) oder aus (50) folgt:

$$\frac{\partial^2 \bar{g}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} = \frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(\frac{\partial \overline{K}_{\mu\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial \overline{K}_{\mu\beta}}{\partial x_\alpha}\right); \tag{57}$$

nach (40), (57):

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{g}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} - \frac{\partial^2 \bar{g}_{\alpha\mu}}{\partial x_\mu \partial x_\beta} + \frac{\partial^2 \bar{g}_{\beta\mu}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha} - \overline{X}_{\alpha\beta}\right) = \frac{\partial^2 \overline{K}_{\mu\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha}. \tag{58}$$

Für den Ansatz H_1 folgt dann aus (44), (58):

$$\frac{\partial^2 \overline{K}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{g}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} - \frac{\partial^2 \bar{g}_{\alpha\mu}}{\partial x_\mu \partial x_\beta} + \frac{\partial^2 \bar{g}_{\beta\mu}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha} - \overline{X}_{\alpha\beta}\right); \tag{59}$$

für den Ansatz H_2 aus (50), (58):

$$\frac{\partial^2 \overline{K}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{g}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} - \frac{\partial^2 \bar{g}_{\alpha\mu}}{\partial x_\mu \partial x_\beta} + \frac{\partial^2 \bar{g}_{\beta\mu}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha} - 3\,\overline{X}_{\alpha\beta}\right). \tag{60}$$

Nun zeigen die Formeln (59) und (60), daß für beide Ansätze die Verteilung der $\overline{K}_{\alpha\beta}$ sich aus der Verteilung der $\bar{g}_{\alpha\beta}$, $\overline{\Lambda}_\alpha$ vollständig berechnen läßt.

Wir wollen auch die zweite Näherung für H_1 durchführen. Es ist

$$H_1 = \overline{H}_1 + \overline{\overline{H}}_1, \tag{61}$$

mit

$$\begin{aligned}\overline{\overline{H}}_1 = &-2(\overline{K}_{\sigma\alpha} + \overline{K}_{\alpha\sigma})\cdot\left(\frac{\partial \overline{K}_{\alpha m}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \overline{K}_{\beta m}}{\partial x_\alpha}\right)\cdot\left(\frac{\partial \overline{K}_{\sigma m}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \overline{K}_{\beta m}}{\partial x_\sigma}\right)\\ &+ \overline{K}_{\mu\mu}\left(\frac{\partial \overline{K}_{\alpha m}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \overline{K}_{\beta m}}{\partial x_\alpha}\right)\cdot\left(\frac{\partial \overline{K}_{\alpha m}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \overline{K}_{\beta m}}{\partial x_\alpha}\right)\\ &+ 2\left(\frac{\partial \overline{K}_{\alpha m}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \overline{K}_{\beta m}}{\partial x_\alpha}\right)\cdot\left(\frac{\partial \overline{\overline{K}}_{\alpha m}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \overline{\overline{K}}_{\beta m}}{\partial x_\alpha}\right).\end{aligned}$$

Auf Grund der Gleichungen der ersten Näherung (44) erhalten wir:

$$\begin{aligned}\overline{\overline{\Phi}}_\alpha^{(1)} = &\frac{\partial^2 \overline{\overline{K}}_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu^2} - \frac{\partial^2 \overline{\overline{K}}_{\mu\beta}}{\partial x_\mu \partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\mu}(\bar{g}_{\mu\varkappa}\overline{\Lambda}_{\varkappa\alpha\beta}) + \frac{\partial \bar{g}_{\varkappa\alpha}}{\partial x_\mu}\overline{\Lambda}_{\mu\varkappa\beta}\\ &+ \frac{1}{2}\frac{\partial \bar{g}_{\varkappa\varkappa}}{\partial x_\mu}\overline{\Lambda}_{\alpha\mu\beta} + \overline{\Lambda}_{\alpha\varkappa\mu}\overline{\Lambda}_{\beta\varkappa\mu} - \frac{1}{4}\varepsilon_{\alpha\beta}\overline{\Lambda}_{\varkappa\varrho\mu}\overline{\Lambda}_{\varkappa\varrho\mu} = 0,\end{aligned} \tag{62}$$

woraus

$$\frac{\partial \overline{\overline{\Phi}}_{\alpha\beta}^{(1)}}{\partial x_\alpha} \equiv 0. \tag{63}$$

§ 3. Wir nehmen an, daß die $h_{\alpha m}$ beliebig groß sind. Für den Ansatz

$$H_1 = h^{\sigma k} h^{\alpha k} h^{\varrho r} h^{\beta r} |h_{\tau a}| \cdot \left(\frac{\partial h_{\alpha m}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial h_{\beta m}}{\partial x_\alpha}\right) \cdot \left(\frac{\partial h_{\sigma m}}{\partial x_\varrho} - \frac{\partial h_{\varrho m}}{\partial x_\sigma}\right)$$

lauten die Grundgleichungen bei Berücksichtigung der Formeln (11), (14):

$$\delta_\mu \Lambda^\mu_{\alpha\,.\,\beta} + \tfrac{1}{2} \Lambda^\mu_\alpha \,^{.\,\varkappa} (\Lambda_{\mu\beta\varkappa} - \Lambda_{\varkappa\beta\mu} - \Lambda_{\varkappa\mu\beta}) - \tfrac{1}{4} g_{\alpha\beta} \Lambda_{\mu\varkappa\varrho} \Lambda^{\mu\varkappa\varrho} = 0. \quad (64)$$

Aus (64) erhält man:

$$\delta_\mu \Lambda^\mu = -\tfrac{1}{2} \Lambda_{\alpha\beta\gamma} \Lambda^{\alpha\beta\gamma}. \quad (65)$$

Aus (65) folgt gemäß (30):

$$R = -\tfrac{5}{4} \Lambda_{\alpha\beta\gamma} \Lambda^{\alpha\beta\gamma} - \tfrac{1}{2} \Lambda_{\mu\alpha\beta} \Lambda^{\mu\beta\alpha} + \Lambda_\mu \Lambda^\mu; \quad (66)$$

nach (64) gemäß (28):

$$R_{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2} (\delta_\alpha \Lambda_\beta + \delta_\beta \Lambda_\alpha) + \tfrac{1}{4} \{(\Lambda_{\mu\alpha\varkappa} - \Lambda_{\varkappa\alpha\mu}) \cdot (\Lambda^{\mu\,.\,\varkappa}_\beta - \Lambda^{\varkappa\,.\,\mu}_\beta)$$
$$- \Lambda_{\mu\varkappa\alpha} \Lambda^{\mu\varkappa}_{\,.\,.\,\beta} - g_{\alpha\beta} \Lambda_{\mu\varkappa\varrho} \Lambda^{\mu\varkappa\varrho} - 2 (\Lambda^\mu_{\alpha\,.\,\beta} + \Lambda^\mu_{\beta\,.\,\alpha}) \Lambda_\mu\}. \quad (67)$$

Schließlich liefert (29):

$$X_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \Lambda_\beta - \frac{\partial}{\partial x_\beta} \Lambda_\alpha$$
$$= -\{\delta_\mu \Lambda^{\,.\,\mu}_{\alpha\beta} + \tfrac{1}{2} (\Lambda_{\alpha\mu\varkappa} \Lambda^{\mu\varkappa}_{\,.\,.\,\beta} - \Lambda_{\beta\mu\varkappa} \Lambda^{\mu\varkappa}_{\,.\,.\,\alpha}) + \Lambda^{\,.\,\mu}_{\alpha\beta} \Lambda_\mu\}. \quad (68)$$

Alle diese exakten Gleichungen können zu Aufstellung angenäherter Gleichungen verwendet werden. Die Bianchischen Identitäten und die Berechnung der $\delta_\mu X^{\,.\,\mu}_\alpha$, $\frac{\partial}{\partial x_\alpha} X_{\beta\gamma} + \frac{\partial}{\partial x_\beta} X_{\gamma\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\gamma} X_{\alpha\beta}$ ergeben neue Gleichungen.

Zuletzt möchte ich bemerken, daß bereits A. Einstein in der Entwicklung der Feldtheorie so weit gekommen ist, daß die hier entworfenen Überlegungen, die eng mit seinen Aufsätzen in den Sitzungsberichten der Preußischen Akademie verknüpft sind, nur ein mathematisches Interesse darbieten können.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 20. Dezember 1928.

Über eine Ionisationsmethode zur Untersuchung von Korpuskularstrahlen und ihre Anwendung zum Nachweis von Atomtrümmern*.

Von **Anton Wegerich** in Frankfurt a. M.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1929.)

Es wird die Konstruktion und das Verhalten einer mit Edelgas gefüllten Ionisationszelle beschrieben, die den Nachweis von Korpuskularstrahlen unter quantitativer Berücksichtigung des Ionisationsvermögens gestattet. Mit dieser Zelle wurden Atomzertrümmerungsversuche nach der rückwärtigen Methode bei Verwendung eines Radiumemanationspräparats als Strahlungsquelle ausgeführt. Es konnten in dem untersuchten Winkelbereich von 130 bis 150° gegen die primäre α-Strahlrichtung Atomtrümmer (H-Strahlen) aus C, Al, Fe, Cu und Zn nachgewiesen werden. Es werden Ausbeutezahlen für die H-Strahlen bei verschiedenen Absorptionswerten angegeben. Die Ergebnisse sind im wesentlichen mit denen der Wiener Forscher in Übereinstimmung.

Vorliegende Untersuchungen hatten zum Ziel, bei Versuchen über Atomzertrümmerung die sehr mühsame Szintillationsmethode durch eine geeignete Ionisationsmethode zu ersetzen und mit ihrer Hilfe einige der bisher vorliegenden, untereinander stark abweichenden Ergebnisse** zu prüfen.

Am geeignetsten für Untersuchungen an Korpuskularstrahlen erscheint eine Methode, bei der, wie bei der Szintillationsmethode, die Wirkung der Strahlen ihrer Energie entspricht, so daß auch bei Verwendung von β- und γ-Strahlen liefernden Präparaten die α- und H-Strahlen von den β- und γ-Strahlen unterschieden werden können. Die Möglichkeit hierzu wird durch die Unterschiede im Ionisierungsvermögen der verschiedenen Strahlen gegeben, und die Arbeiten von Geiger und Rutherford***, von Hess und Lawson****, von Greinacher† und von Geiger und Klemperer†† beweisen ihre Verwirklichung.

---

* Gekürzte Frankfurter Dissertation.

** Vgl. J. Chadwick, Phil. Mag. **2**, 1056, 1926; G. Kirsch u. H. Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 641, 1927; W. Bothe und H. Fränz, ebenda **49**, 1, 1928.

*** H. Geiger und E. Rutherford, Phil. Mag. **24**, 618, 1912.

**** V. F. Hess und R. W. Lawson, Wien. Ber. **127** [2a], 405, 1918.

† H. Greinacher, ZS. f. Phys. **36**, 364, 1926 und **44**, 319, 1927; vgl. auch E. Ramelet, Ann. d. Phys. **86**, 871, 1928.

†† H. Geiger und O. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 753, 1928.

I. Die Ionisationsmethode.

1. Ionisationszelle und Schaltung. Auf der Methode von Geiger und Rutherford aufbauend, wurde die in Fig. 1 wiedergegebene Ionisationszelle A angefertigt. Die Zelle besteht aus einem zylindrischen oder kugelförmigen Glasgefäß mit einer Öffnung bei F von 1 bis 2 mm Durchmesser, die mit einem für α-Strahlen durchlässigen Glimmerblättchen verschlossen ist. Die innere Glaswand trägt einen durch Kathodenzerstäubung hergestellten Metallspiegel S, der mit der Platineinschmelzung P leitend verbunden ist. Im Mittelpunkt des halbkugel- bis kugelförmigen Spiegels befindet sich das Metallkügelchen K an einem Draht, der mit einem Glasröhrchen überzogen und bei E eingeschmolzen ist. Die Zelle wurde mit gereinigtem Edelgas (Neon - Heliumgemisch) von 10 cm Hg-Druck gefüllt*.

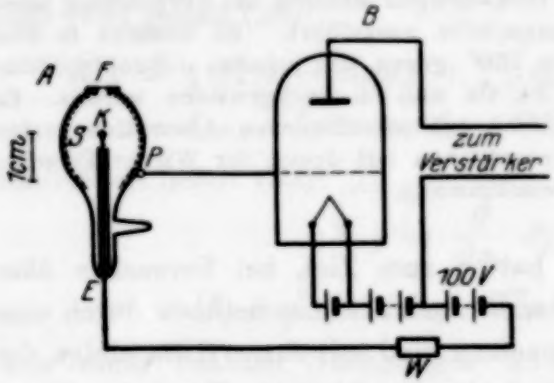


Fig. 1. Ionisationszelle.

Um die Ionisation der α-Teilchen wahrnehmbar zu machen, wurde die Methode von Greinacher**, die Hörbarmachung der α-Teilchen mit Verstärkerröhren und Telephon verwendet. Dabei befand sich die Ionisationszelle mit einer Batterie, deren Spannung unterhalb der Zündspannung der Zelle lag, im Gitterkreis der ersten Verstärkerröhre. Für gute Verstärkung der Ionisationswirkung der α-Teilchen wie auch später der H-Teilchen waren drei Verstärkerröhren ausreichend. Die Batterie mußte so geschaltet werden, daß das Kügelchen K positiv war. Von den beiden möglichen Schaltungen hat die Schaltung von Fig. 1 den Vorteil, daß die Batterie für die Ionisationszelle auch als Anodenbatterie für den Verstärker benutzt werden kann. Zur Abschirmung von äußeren elektromagnetischen Störungen wurde die Verstärkeranordnung in einen Blechkasten eingebaut.

2. Nachweis von α-, β-, γ- und H-Strahlen mit der Zelle. Vorversuche zeigten, daß die beschriebene Zelle auf verschiedene Strahlenarten verschieden anspricht. α-Strahlen und H-Strahlen geben im Telephon Knacke von deutlich verschiedener Lautstärke. β-, γ- und Röntgen-

* Die Wahl und die weitere Ausarbeitung dieser Zellenform geschah auf Anregung von Prof. K. W. Weißner.

** H. Greinacher, ZS. f. Phys. **23**, 361, 1924.

strahlen geben ein schwaches Rauschen, aus dem sich bei geringer Intensität einzelne sehr schwache Knacke abheben.

3. Untersuchungen an verschiedenen Zellen. Eine systematische Untersuchung des Einflusses von Größe und Form der Zelle, der Kugelelektrode und des Materials für den Spiegelbelag ergab keine erheblichen Unterschiede im Verhalten der Zelle. Am geeignetsten erwiesen sich schließlich kleine Zellen (Fig. 1, Durchmesser etwa 2 cm). Als innere Elektrode wurde ein Kupferdraht von 0,3 mm Stärke, der zu einem Kügelchen abgeschmolzen war, verwendet.

Die Zündspannung der Zelle wächst mit dem Durchmesser des Kügelchens und dem Neondruck. Die größte Empfindlichkeit zeigt die Zelle bei einer Spannung dicht unterhalb der Zündspannung. Die Empfindlichkeit nimmt mit dem Neondruck zu. Schon bei wenigen Millimetern Hg-Druck lassen sich α-Strahlen wahrnehmen. Aus praktischen Gründen wurde mit einem Neondruck von etwa 10 cm Hg gearbeitet, dem eine Zündspannung von 180 Volt entsprach.

Die Zählung der α-Teilchen eines bestimmten, fest aufgestellten Poloniumpräparats bei verschiedenen Spannungen und Drucken ergab merklich dieselben Werte, so daß anzunehmen ist, daß alle einfallenden Teilchen gezählt werden.

Geringe Verunreinigung des Edelgases erhöhte die Zündspannung, wie auch Geiger und Rutherford fanden, brachte jedoch keinen weiteren Nachteil mit sich, als daß die Betriebsspannung erhöht werden mußte. Man erhielt sogar bei geringer Verunreinigung für α-Teilchen eine größere Lautstärke als bei sehr reinem Neon. Am günstigsten ergaben sich Verunreinigungen, die eine um etwa 20 bis 30 Volt höhere Zündspannung bedingten als sehr reines Neon. Um die Verunreinigung in diesem günstigen Bereich zu halten, reinigte man das Neon, indem man es durch mit flüssiger Luft gekühlte Absorptionskohle strömen ließ.

Auch bei abgeschmolzenen Zellen erhöhte sich die Zündspannung; bei einer Zelle stieg sie innerhalb eines halben Jahres von 180 auf 280 Volt.

4. Wirkungsweise der Zelle. Die Wirkungsweise der Zelle erklärt sich allgemein durch Stoßionisation der primär erzeugten Elektronen, die jedoch nicht stark genug wird, um eine selbständige Entladung aufrechtzuerhalten. Der Ionisationsvorgang bewirkt am Gitter der ersten Röhre eine Spannungsschwankung, die durch Verstärkung im Telephon hörbar wird.

Sehr eigenartig ist die Tatsache, daß bei Umkehrung der Spannung an der Zelle (Kügelchen negativ) die Zählung der α-Teilchen versagt. Die Zündspannung liegt dann 100 bis 150 Volt höher als zuvor. Bei der höheren Spannung ergibt nur ein kleiner Bruchteil der einfallenden α-Teilchen laute Knacke im Telephon, und es treten vor Erreichung der Zündspannung eine größere Anzahl „natürlicher Störungen" auf. Eine Erklärung des verschiedenen Verhaltens der Zelle je nach der Polung* läßt sich geben, wenn man annimmt, daß die Ionisierung im wesentlichen durch die Elektronen bewirkt wird.

II. H-Strahlenuntersuchungen nach der rückwärtigen Methode.

1. Strahlungsquelle. Mit der im vorangehenden Teil beschriebenen neongefüllten Ionisationszelle wurden im Vakuum nach der rückwärtigen Methode von Pettersson** Untersuchungen über Atomzertrümmerung vorgenommen. Die Versuche wurden mit Radiumemanation im Gleichgewicht mit ihren kurzlebigen Zerfallsprodukten ausgeführt. Polonium und reines Radium B + C standen nicht in den erforderlichen Mengen zur Verfügung.

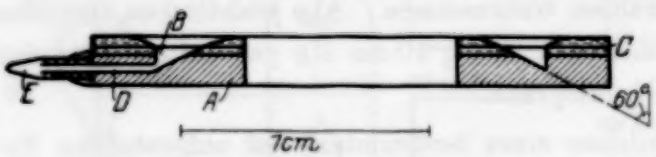


Fig. 2. Emanationsring (Schnitt).
//// Messing. ≡≡≡ Siegellack.

Die Emanation wurde, um die Vorteile einer ringförmigen α-Strahlenquelle auszunutzen, in einem als Emanationsring bezeichneten ringförmigen Behälter eingeschlossen, der in Fig. 2 wiedergegeben ist. Der Emanationsring besteht aus dem Messingring *A* mit der Rille *B*, die durch ein dünnes ringförmiges Glimmerblättchen *C* verschlossen und mit weißem Siegellack gasdicht verkittet wurde. Die Zuleitung bildet eine eingelötete Goldkapillare *D* mit einer angekitteten Glaskapillare *E*, die nach dem Einfüllen von Radiumemanation abgeschmolzen wurde. Die Böschungen der Rille waren so gewählt, daß von jedem Punkte der Rille die ganze Fläche der zu untersuchenden Substanz bestrahlt werden konnte.

Die verwendeten Glimmerringe waren sehr homogen; ihrer Dicke entsprachen etwa 1,55 cm L.-A. (Luftabsorption). Diese Dicke genügte bei sorgfältiger Kittung, um einen Überdruck von mehr als 1 Atm. aus-

* Vgl. hierzu H. Geiger und O. Klemperer, a. a. O., und W. Müller, ZS. f. Phys. **48**, 624, 1928.

** H. Pettersson, Wien. Ber. **133** [2a], 445, 1924.

zuhalten. Vor Füllung mit Emanation wurde der Ring auf Vakuumdichtigkeit bei wechselseitigem Überdruck von 1 Atm. geprüft. Der innere Druck war nach Füllung mit Emanation etwas geringer als $^1/_2$ Atm., bei einer Füllung von 10 Millicurie stieg er jedoch innerhalb zweier Tage auf über 1 Atm., was sich durch eine Ausbuchtung des Glimmerblättchens bemerkbar machte. Diese Druckzunahme ist auf Gasentwicklung aus den Materialien des Gefäßes durch die Strahlung zurückzuführen. Um die Gefahr des Undichtwerdens im Vakuum und einer dadurch bedingten radioaktiven Verseuchung der Apparatur zu meiden, wurde zur Beseitigung dieses Überdrucks das Ende der Glaskapillare in einer kleinen Stichflamme zum Schmelzen gebracht. Das Präparat konnte dann noch einige Tage weiter verwendet werden.

Zur Auswertung der Resultate mußte das Verhältnis des Volumens der Rille zu dem der Ansatzröhrchen bestimmt werden, um die für die Ausbeute in Betracht kommende Emanation berechnen zu können. Das Volumen der Rille wurde zu diesem Zwecke durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt; das der Ansatzröhrchen wurde aus den Abmessungen berechnet.

2. Apparatur. Die Apparatur (Fig. 3) besteht aus der Eisenplatte A mit einer mittleren Bohrung von 2 cm Durchmesser; in dieser sitzt ein Bleizylinder D, der eine mit Messing ausgekleidete Bohrung von 0,8 cm lichter Weite enthält. Über dem Bleizylinder befindet sich der Emanationsring E und unter ihm die Ionisationszelle F. Ferner durchsetzen die Grundplatte zwei mittels Messingschliffen drehbare Achsen, die die Scheiben B und C tragen. Diese Scheiben besitzen runde Ausschnitte, die sich der Reihe nach über die Mittelöffnung drehen lassen, zur Aufnahme der Substanzscheibchen (Scheibe B) und von Glimmerringen (Scheibe C). Der Abstand der Substanzscheibchen beträgt 1,2 cm von der Grundplatte. Die Glimmerringe in einem Teil der Ausschnitte der Scheibe C besitzen verschiedenes Luftäquivalent und sollten dazu dienen, die Reichweite der primären α-Strahlen zu ändern, bzw. die α-Strahlen ganz abzuschirmen. Da sich bei einigen Versuchen Störungen zeigten, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen waren, daß die Glimmerringe nicht dicht genug über dem Emanationsring vorbeigeführt werden konnten, wurde von eingehenden Versuchen mit geänderter Reichweite abgesehen.

An den Zylinder D ist unterhalb der Grundplatte A das Glasrohrsystem MGM angekittet, das die Zelle F enthält und eine Vorrichtung, die Absorptionsschichten für α- und H-Strahlen vor das Glimmerfenster der Zelle F einzuschalten gestattet. Diese Vorrichtung besteht aus einem

Rahmen *H*, in dem drei dünne Messingbleche leicht beweglich geführt werden. Jedes dieser Messingbleche läßt sich mittels eines Paares dünner Drähtchen verschieben, welche an den Enden des horizontalen Rahmens *H* über kleine Stifte in die vertikalen Rohre *M* umgelenkt werden und an ihren freien Enden Eisenstückchen zur magnetischen Beeinflussung tragen.

Die Messingbleche besitzen Ausschnitte, die zum Teil mit Glimmerblättchen bekannter Absorption bedeckt sind, und deren Lage vor der

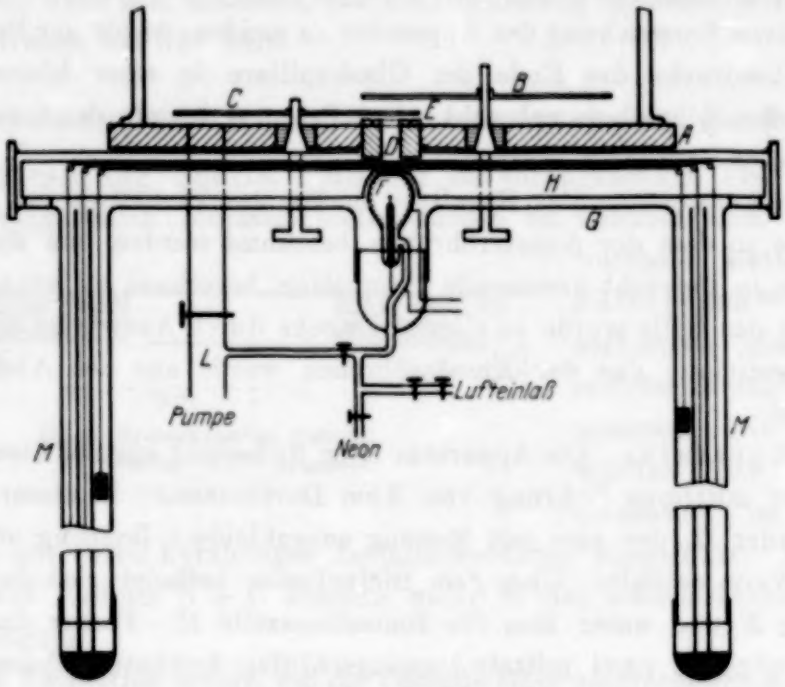


Fig. 3. Apparatur.

Öffnung der Zelle an der Stellung der Eisenstückchen zu ersehen ist. Die Glimmerblättchen gestatten die Absorption im Bereich von 0 bis 30 cm Luftäquivalent in Stufen von 1 cm zu ändern.

Die zur Messung verwendete Zelle *F* hat birnförmige Gestalt von 2 cm Durchmesser und 3 cm Länge und ist mit einem Magnesiumspiegel versehen. Die innere Elektrode ist ein Kupferdrähtchen mit angeschmolzenem Kügelchen von etwa 0,4 mm Durchmesser. Die Öffnung der Zelle ist mit einem Glimmerfenster von 0,75 cm Luftäquivalent verschlossen, von dem eine aufgekittete Blende eine Kreisfläche von 7 mm Durchmesser als Eintrittsöffnung für die H-Strahlen freiläßt. Die Zelle ist mit einem Glasrohr zum Auspumpen* und Einfüllen von Neon in das mittlere Ansatz-

* Zum Auspumpen diente eine Quarz-Quecksilberpumpe, die das Institut der Helmholtzgesellschaft verdankt.

rohr von G eingekittet. Der Abstand der Blende der Zelle von dem Substanzträger B beträgt 3,2 cm. Nach Aufsetzen der Glasglocke auf die Grundplatte A kann die Apparatur nebst Glasrohren und Zelle durch das in die Grundplatte eingekittete Rohr L ausgepumpt und danach die Zelle mit Neon von etwa 10 cm Hg gefüllt werden. In der Apparatur betrug der Druck des Luftrestes während der Messung 0,1 bis 0,01 mm Hg.

Wegen des verwendeten großen Glimmerfensters der Zelle, das höchstens einen Überdruck von 25 cm Hg aushielt, mußte bei jeder Öffnung der Apparatur zunächst das Neon aus der Zelle in das Vorratsgefäß zurückgepumpt und die Apparatur nebst Zelle mit Luft gefüllt werden. Der Lufteinlaß liegt näher bei der Zelle, so daß bei radioaktiver Verseuchung der Apparatur eine Verseuchung der Zelle durch Luft aus der Glocke nicht zu befürchten war. Eine Verseuchung der Apparatur kam anfangs einige Male vor durch Undichtwerden der Kittung des Ringes infolge großen Überdrucks. Sie konnte jedoch durch wiederholtes Ausspülen mit Luft nach einigen Tagen zum Verschwinden gebracht werden.

Zur Prüfung, ob die Zelle bei ihrer großen Öffnung alle in dem bei den Messungen vorliegenden Bereich einfallenden Teilchen zählt, wurde über der Scheibe B ein kleines Poloniumpräparat befestigt und vor die Zelle eine Blende von 3 mm Durchmesser gebracht. Die Blende wurde in die Mitte und an die beiden Ränder der 7 mm großen Öffnung bewegt und jeweils die Zahl der beobachtbaren Teilchen festgestellt. Die Zahlen stimmten innerhalb der statistischen Abweichung, die bei den hier beobachteten Gesamtzahlen etwa 4% betrug, überein, so daß die vollständige Zählbarkeit ionisierender Teilchen anzunehmen war. Es erschien sicher, daß auch α- und H-Teilchen geringer Reichweite gezählt werden konnten, da zum Durchlaufen der halben Zelle nur eine Reichweite von 0,12 cm in Luft erforderlich war.

3. Substanzen. Die untersuchten Substanzen waren vakuumgeschmolzenes Aluminium und Elektrolyteisen von Heraeus (Hanau), elektrolytisches Kupfer und Zink aus den Heddernheimer Kupferwerken bei Frankfurt a. M. und Kohlenstoff in der Verbindung Paraffin. Die Metalle wurden als Scheibchen von 2,5 cm Durchmesser mit abgedrehter Oberfläche verwendet und wurden vor ihrer ersten Benutzung im Vakuum bei Temperatursteigerung bis Rotglut entgast. Es konnte jedoch kein merklicher Unterschied gegenüber nichtentgasten, gewöhnlichen Metallen, die bei den Vorversuchen Verwendung gefunden hatten, festgestellt werden. Auch späteres nochmaliges Entgasen von Eisen und Kupfer ergab keine Änderung.

4. Meßvorgang. Nach Vorbereitung der Apparatur zur Messung und nach Einregulierung der Spannung an der Zelle konnte man, falls sich keine Substanz vor dem Emanationspräparat befand, im Telephon zunächst ein schwaches Rauschen oder Brodeln hören, das sich aus unzähligen sehr leisen Knacken verschiedenster Lautstärke zusammensetzte und das ebenso vorhanden war bei vollständigem Abschirmen der Zählzelle mit einem Messingblech, wie bei Ersetzen des Emanationsringes durch ein in Glas eingeschlossenes Radiumpräparat. Diese Knacke, von denen sich nach längerer Übung bei einem 2 bis 3 Millicurie starken Präparat etwa 80/Min. zählen ließen, sind daher auf Sekundärstrahlen, die im wesentlichen durch die γ-Strahlung ausgelöst wurden, zurückzuführen. Lautere Knacke, die als Störungen zu bezeichnen waren, kamen nicht mehr als 1/Min. vor.

Befand sich eine zu untersuchende Substanz vor dem Emanationsring, so nahm das Rauschen zu; bei Zink und Kupfer sogar recht beträchtlich. Wenn die Zählzelle mit Messingblech abgeschirmt wurde, verringerte es sich wieder, so daß die Zunahme des Rauschens im wesentlichen weicheren Sekundärstrahlen entsprechen mußte. Bei fehlender Absorption vor der Zelle hörte man bei einem starken Präparat zahlreiche sehr laute Knacke, die den an den Substanzen reflektierten α-Teilchen zuzuschreiben waren. War die Glimmerabsorption groß genug, um die α-Teilchen zurückzuhalten, so hörte man noch deutlich laute Knacke aus dem Brodeln heraus, die man als Wirkung der H-Strahlen deuten mußte, da sie schwächer als α-Teilchenknacke waren und mit der Lautstärke der Knacke von natürlichen H-Strahlen übereinstimmten. Letztere wurden zum Vergleich in der Apparatur mit einem Emanationspräparat erzeugt, das sich mit einer Paraffin- und Glimmerschicht auf der Scheibe B befand.

Es zeigte sich, daß die aus den Substanzscheibchen beobachteten H-Teilchenknacke sehr verschiedener Lautstärke waren. Als H-Teilchen wurden nur solche Knacke gezählt, die sich deutlich aus dem allgemeinen Rauschen, insbesondere gegen die von der γ-Strahlung herrührenden sehr leisen Knacke abhoben. Zur Sicherung wurde daher nach kurzen Zeitabschnitten die Substanz weggedreht, um die gehörten Knacke mit den deutlicheren Knacken der γ-Strahlen zu vergleichen und um die Zahl der Störungen zu bestimmen.

Probeweise Zählungen durch verschiedene Beobachter ergaben befriedigende Übereinstimmung. Die Zählung der H-Teilchen wurde meist derart ausgeführt, daß bei jedem Absorptionswert mehrere Substanzen

hintereinander untersucht wurden, so daß die gefundenen Zahlen die bei sonst gleichen Bedingungen hörbaren Knacke bedeuten. Die Messungen wurden außerhalb der Reichweite der reflektierten α-Teilchen vorgenommen, um jeder Verwechslung mit α-Teilchen zu entgehen. α-Teilchen übernormaler Reichweite* konnten wegen ihrer geringen Zahl nicht in Frage kommen.

5. Kritik der Methode. Das Kriterium für das Zählen eines Knackes als Anzeichen für ein H-Teilchen war, daß er sich deutlich gegen das γ-Strahlrauschen abhob. Es wurde somit die Lautstärke in ähnlicher Weise, aber mit derselben Berechtigung als Kriterium benutzt, wie die Helligkeit der Szintillationen bei der Szintillationsmethode, da beide Effekte der Ionisationsenergie der Teilchen entsprechen und anscheinend ihr sogar proportional sind.

Das Bedenken, daß bei der immerhin schwierigen subjektiven Beobachtungsmethode bei den schwächeren Knacken Verwechslung mit stark ionisierenden Strahlen anderer Art (β-Strahlen und Röntgenstrahlen) möglich ist, kann nicht ohne weiteres zurückgewiesen werden. Bothe und Fränz** haben gerade in ihrer Arbeit als mögliche Erklärung der Unstimmigkeiten zwischen den Wiener und Cambridger Resultaten auf die Verwechslung der H-Teilchen mit Röntgenstrahlimpulsen und schnellen Elektronen hingewiesen. Diesem mehr gegen die subjektive Beobachtung als gegen die Ionisationsmethode selbst gerichteten Bedenken wurde ähnlich wie bei Bothe und Fränz Rechnung getragen, indem eine Glimmerabsorption von 2 cm L.-A. durch eine Aluminiumfolie von derselben Absorption, bezogen auf α-Strahlen, ersetzt wurde, die jedoch für Röntgenstrahlen einen größeren Absorptionswert besitzt als das Glimmerblättchen. Hätte ein Mitzählen von Röntgenstrahlenimpulsen stattgefunden, so hätte sich die Zahl der hörbaren Teilchen beim Einschalten der Aluminiumfolie verringern müssen. Dies war jedoch nicht der Fall. Man kann daher die Knacke wohl nur als H-Teilchen deuten. Übrigens werden nicht alle Ergebnisse wesentlich durch die schwächsten Knacke (energieschwache H-Teilchen) bedingt. Ihr Verhältnis zur Gesamtzahl betrug schätzungsweise weniger als ein Drittel.

Eine weitere wichtige Frage, die noch vor Eingehen auf die Ergebnisse erörtert werden möge, ist die nach der Herkunft der H-Teilchen. Sind alle H-Teilchen auch als Atomtrümmer der untersuchten Elemente

---

* Vgl. H. Pettersson, Wien. Ber. **133** [2a], 449, 1924; E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **48**, 509, 1924.

** W. Bothe und H. Fränz, a. a. O.

aufzufassen? Wegen der Verwendung der rückwärtigen Methode im Vakuum können die Teilchen nicht auf natürliche H-Strahlen aus dem Wasserstoffgehalt der Metalle zurückgeführt werden, da nach den Stoßgesetzen H-Teilchen aus Wasserstoff nur in einem Winkelbereich bis zu 90° gegen die primäre α-Strahlrichtung auftreten können, während in die Zählzelle nur Teilchen gelangen, die unter einem Winkel von 130 bis 150° gegen die primäre α-Strahlrichtung verlaufen. Aus diesem Grunde können auch keine natürlichen H-Strahlen aus Paraffin zur Zählung gelangen, so daß Paraffin zur Untersuchung der Zertrümmerbarkeit des Kohlenstoffs verwendet werden kann.

Es ließe sich noch einwenden, daß die in der bestrahlten Substanz stark gestreuten α-Teilchen natürliche H-Strahlen in den Zähler senden könnten. Hierfür kämen jedoch nur α-Teilchen in Frage, die in der Substanz über 75° abgelenkt werden. Denn durch Stoß der α-Teilchen von maximal 5,5 cm Reichweite können natürliche H-Teilchen mit einer Mindestreichweite von 4 cm, die hier in Betracht kommt, nur entstehen in dem Winkelbereich bis zu 55° gegen die Stoßrichtung der α-Teilchen (Berechnung nach der Formel von Rutherford über das Verhältnis der Reichweiten des stoßenden und gestoßenen Teilchens in Abhängigkeit von dem Ablenkungswinkel). Damit solche H-Teilchen zur Zählung gelangen können, müssen sie daher von α-Teilchen ausgelöst werden, die selbst eine Ablenkung von mindestens 75° erhalten haben. Die Zahl der über 75° abgelenkten α-Teilchen ist aber hinreichend klein, so daß bei der geringen Treffwahrscheinlichkeit eines Wasserstoffatoms in den schon entgasten Metallen dieser Einwand nicht aufrecht erhalten werden kann.

Bei der verhältnismäßig groß gefundenen Ausbeute an H-Teilchen aus Zink, Kupfer und Eisen gegenüber Aluminium ist auch die Annahme unmöglich, daß der Effekt einer geringen Beimischung leichter zertrümmerbarer Elemente, insbesondere von Stickstoff, zuzuschreiben ist. Da die tatsächliche Verunreinigung der Substanzen nur gering war, und auch ihr Gehalt an Stickstoff nach der Entgasung nur gering sein konnte, müßte folgen, daß die Ausbeutewerte bei den Verunreinigungen und beim Stickstoff mehr als hundertmal größer wären als bei Aluminium, womit keines der bekannten Ergebnisse vereinbar ist. Die beobachteten H-Strahlen müssen daher durch Zertrümmerung der untersuchten Substanzen selbst erklärt werden.

6. Versuchsergebnisse. Wie bereits angegeben, wurden untersucht: Kohlenstoff, Aluminium, Eisen, Kupfer und Zink. Bei sämtlichen Substanzen wurden H-Strahlen festgestellt. Die Ergebnisse sind in

Tabelle 1 bis 5 und Fig. 4 zusammengestellt. In der ersten Spalte der Tabellen sind die bei der Messung zur Verwendung gelangten Absorptionswerte in Zentimeter Luft (L.-A.), bezogen auf α-Teilchen, angeführt, die jeweils bei den einzelnen Messungen soweit erhöht wurden, bis die Knacke für die Beobachtung zu selten wurden. Die in der zweiten Spalte angegebenen Präparatstärken sind die für die H-Strahlausbeuteberechnung zu berücksichtigenden Werte. Die während einer Beobachtungsperiode (Spalte 3) insgesamt gezählten Teilchen enthält Spalte 4. In Spalte 5 finden sich die den einzelnen Beobachtungsperioden entsprechenden Mittelwerte der H-Strahlen, bezogen auf 1 Millicurie Radiumemanation und die Beobachtungszeit 1 Minute. Sind bei einzelnen Absorptionswerten mehrere solcher Mittelwerte aufgeführt, so entsprechen sie Messungen mit verschiedenen Präparaten. Die Schwankung der Werte ist teilweise als statistische Schwankung zu erklären. Spalte 6 gibt schließlich die endgültigen Mittelwerte für verschiedene Beträge der Absorption.

Tabelle 1. Kohlenstoff.

Luft-Absorption cm	Präparat Millicurie	Beobachtungsperiode Minuten	Gesamtzahl der gezählten Teilchen	Beobachtete H-Teilchen pro Millicurie pro Minute	Mittelwert pro Millicurie pro Minute
2,7	7,4	5	16	0,43	0,43
3,7	8,7	4	8	0,23	0,20
	8,7	15	23	0,17	

Tabelle 2. Aluminium.

Luft-Absorption cm	Präparat Millicurie	Beobachtungsperiode Minuten	Gesamtzahl der gezählten Teilchen	Beobachtete H-Teilchen pro Millicurie pro Minute	Mittelwert pro Millicurie pro Minute
3,7	6,0	4	60	2,5	2,3
	7,4	5	76	2,1	
4,7	2,0	2	7	1,8	1,9
	6,0	8	89	1,9	
5,7	3,0	10	43	1,4	1,5
	2,6	4	16	1,5	
	8,7	5	65	1,6	
7,7	2,0	6	21	1,8	1,4
	3,0	4	10	0,8	
9,7	3,0	5	6	0,4	0,8
	8,7	5	37	0,9	
14,7	5,9	7	30	0,7	0,7
	8,7	5	29	0,7	
18,7	7,4	6	13	0,29	0,29

Tabelle 3. Eisen.

Luft-Absorption cm	Präparat Millicurie	Beobachtungsperiode Minuten	Gesamtzahl der gezählten Teilchen	Beobachtete H-Teilchen pro Millicurie pro Minute	Mittelwert pro Millicurie pro Minute
4,7	6,0	4	78	3,3	3,2
	7,4	8	189	3,2	
5,7	3,0	4	41	3,4	2,6
	8,7	4	68	2,1	
7,7	3,0	4	30	2,5	2,5
9,7	3,0	5	28	1,9	2,0
	8,7	5	85	2,1	
14,7	2,6	5	16	1,2	1,6
	5,9	4	48	2,0	
	8,7	6	73	1,5	
18,7	7,4	6	30	0,7	0,7

Tabelle 4. Kupfer.

Luft-Absorption cm	Präparat Millicurie	Beobachtungsperiode Minuten	Gesamtzahl der gezählten Teilchen	Beobachtete H-Teilchen pro Millicurie pro Minute	Mittelwert pro Millicurie pro Minute
4,7	2,0	3	29	4,8	4,1
	6,0	6	144	4,0	
5,7	2,3	2	15	3,3	3,0
	3,0	5	79	3,3	
7,7	2,0	5	38	3,8	3,7
	3,0	6	65	3,6	
9,7	3,0	5	43	2,9	2,9
14,7	2,6	6	30	1,9	2,1
	5,9	7	89	2,2	
18,7	2,6	5	13	1,2	1,2
30	5,3	5	14	0,5	0,5

Die Mittelwerte aus Spalte 6 für die verschiedenen Absorptionen in Zentimeter Luft sind in Fig. 4 aufgetragen. Für Zink und Kupfer liegen die Werte so, daß ihr Verlauf sich durch eine gemeinsame Kurve darstellen läßt. Die Ausbeutezahlen von Aluminium, Eisen, Zink–Kupfer verhalten sich ungefähr wie 1 : 2 : 3. Bei Kohlenstoff sind die Ausbeutezahlen sehr klein. Da die beobachtbaren Knacke sehr selten und von sehr geringer Lautstärke waren, war es schwierig, sie aus dem allgemeinen Rauschen herauszukennen. Wenn somit die absolute Zahl bei Kohlenstoff unsicher ist, so muß doch ausdrücklich betont werden, daß das Auftreten von H-Strahlknacken überhaupt nicht zu bezweifeln war.

Tabelle 5. Zink.

Luft-Absorption cm	Präparat Millicurie	Beobachtungsperiode Minuten	Gesamtzahl der gezählten Teilchen	Beobachtete H-Teilchen pro Millicurie pro Minute	Mittelwert pro Millicurie pro Minute
4,7	2,0	4	38	4,8	4,1
	6,0	9	228	4,2	
	7,4	7	179	3,5	
	5,0	3	70	4,7	
5,7	2,3	7	33	3,5	3,7
	3,0	8	105	4,4	
	2,6	9	92	4,0	
	5,3	5	97	3,7	
	8,7	6	150	3,1	
7,7	2,0	5	35	3,5	4,0
	3,0	4	53	4,4	
9,7	3,0	5	43	2,9	3,0
	8,7	4	100	3,0	
14,7	2,6	5	28	2,1	1,8
	5,9	8	81	1,7	
18,7	2,6	4	17	1,5	1,2
	5,3	4	16	0,8	
	7,4	4	36	1,2	
25	2,0	2	7	1,8	1,2
	5,3	3	25	1,0	
30	5,3	4	8	0,4	0,4

Bei Umrechnung der auf 1 Millicurie Emanation bezogenen Ausbeutezahlen in die Anzahl H-Strahlen, die auf 1 Million α-Teilchen (H auf $10^6\,\alpha$) entfällt, muß berücksichtigt werden, daß die verwendete Strahlungsquelle α-Strahlen von drei verschiedenen Reichweiten aus RaEm (4,1 cm), RaA (4,7 cm) und RaC (7 cm) lieferte. Bei der Luftabsorption des auf dem Emanationsring befindlichen Glimmerblättchens von 1,55 cm besitzen die austretenden wirksamen α-Teilchen unter Berücksichtigung der schrägen Durchsetzung des Glimmers mit einem mittleren Winkel von 50° restliche Reichweiten von 5,0, 2,7 und 2,1 cm, deren Anteile an der Zertrümmerung im einzelnen nicht näher bekannt sind.

Da von 1 Millicurie Emanation des Präparats in der Sekunde allseitig $3{,}7 \cdot 10^7$ α-Strahlen von jeder der drei Reichweiten ausgesandt werden, so lassen sich die H-Strahlausbeuten am natürlichsten auf je 1 Million α-Teilchen der drei Reichweitegruppen beziehen. Nimmt man für die erzeugten H-Teilchen gleichmäßige Verteilung über den ganzen Raum an, so ergibt sich aus den geometrischen Verhältnissen der Apparatur, daß einem beobachteten H-Teilchen pro Millicurie 4,5 H-Teilchen auf

je 10^6 α-Teilchen der Reichweiten 5,0, 2,7 und 2,1 cm entsprechen [4,5 H auf 10^6 α (5,0 cm + 2,7 cm + 2,1 cm)]. Fig. 4 enthält eine zweite Ordinateneinteilung in diesem Maßstabe.

Daß auch die α-Strahlen von 2,7 cm und 2,1 cm Rw. zur H-Strahlausbeute beitragen, wurde durch einen Versuch mit α-Strahlen von höchstens 2,5 cm Rw. erwiesen. Es wurde zu diesem Zwecke auf den Emanationsring noch ein Aluminiumring von 2,5 cm L.-A. gelegt, so daß nur α-Strahlen von höchstens 2,5 cm Rw. austreten konnten. Trotzdem ließen sich noch zahlreiche H-Strahlen von genügender Lautstärke beobachten.

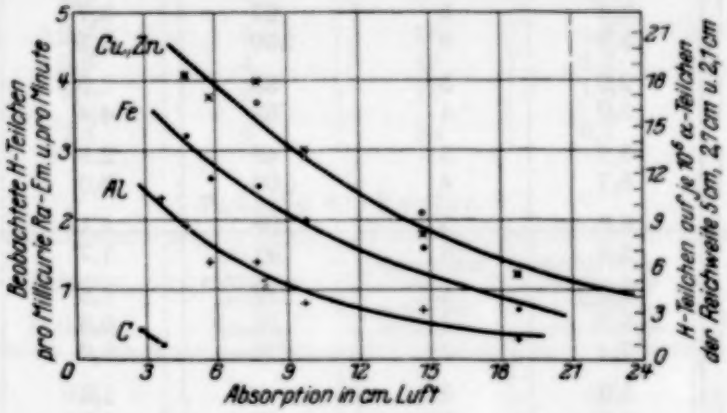


Fig. 4. Cu ○, Zn ×, Fe ●, Al +, C ■.

Die bei den Elementen Aluminium, Eisen und Zink für Absorptionswerte zwischen 3 und 6 cm L.-A. gefundenen Zahlen betrugen noch 30 bis 40% der früheren Gesamtzahl.

7. Diskussion. Im folgenden sollen diese Ergebnisse mit bisher bekannten verglichen werden.

a) Was zunächst die Zertrümmerbarkeit überhaupt anbetrifft, so besteht Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kirsch und Pettersson und ihren Mitarbeitern. Es kann die von ihnen gefundene Zertrümmerung von Kohlenstoff*, Aluminium**, Eisen*** und Kupfer**** bestätigt werden. Die Zertrümmerbarkeit von Zink****, die von Kirsch und Pettersson noch nicht als sicher angegeben wurde, muß nach diesen

* H. Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 679, 1927; R. Holoubek, ebenda, S. 704; G. Stetter, ebenda, S. 741.

** E. A. W. Schmidt, Wien. Ber. **134** [2a], 385, 1925; ZS. f. Phys. **42**, 734, 1927; R. Holoubek, a. a. O.; M. Blau, ZS. f. Phys. **48**, 751, 1928; G. Stetter, a. a. O.

*** G. Kirsch und H. Pettersson, Wien. Ber. **134** [2a], 491, 1925; R. Holoubek, a. a. O.; G. Stetter, a. a. O.

**** G. Kirsch und H. Pettersson 1925, a. a. O.

Versuchen als gesichert gelten, da die gefundene große Zahl der Atomtrümmer einen Zweifel ausschließt.

Mit Rutherford und Chadwick* besteht bezüglich der Zertrümmerbarkeit nur Übereinstimmung bei Aluminium. Die übrigen untersuchten Substanzen Kohlenstoff, Eisen, Kupfer und Zink sollen nach ihren Versuchen unzertrümmerbar sein. Die von ihnen gefundenen Ausbeuten waren jedenfalls so klein, daß sie durch Zertrümmerung leicht zertrümmerbarer Elemente, die als Verunreinigung vorhanden waren, erklärt werden konnten. So beobachteten sie aus schwedischem Eisen H-Strahlen, die aber nach längerem Glühen des Eisens verschwanden, so daß sie auf Stickstoff zurückgeführt wurden. Aus Elektrolyteisen beobachteten sie von vornherein keine H-Strahlen.

b) Ein weiteres Problem der Atomzertrümmerung betrifft die Existenz einer unteren Grenze für die Reichweite der zertrümmerfähigen α-Strahlen und die Existenz einer minimalen Reichweite bei den ausgelösten H-Strahlen. Es ließ sich in Übereinstimmung mit den Wiener Forschern** zeigen, daß auch α-Strahlen mit einer Reichweite unterhalb 3 cm Atomtrümmer auslösen, was im Widerspruch zu den Feststellungen von Rutherford und Chadwick steht. Die von letzteren angegebene Minimalreichweite der H-Strahlen von 10 bis 12 cm in Luft, die sie aus der Konstanz der Anzahl H-Teilchen im Bereich unterhalb 12 cm L.-A. herleiten, konnte nicht bestätigt werden. Die in diesem Gebiete gefundenen Ausbeutezahlen wachsen mit abnehmenden Absorptionsbeträgen ständig an, und die entsprechende Kurve (Fig. 4) zeigt die aus den Wiener Veröffentlichungen bekannte charakteristische Form. Der bereits bei etwas größeren Absorptionswerten (4 bis 6 cm) einsetzende Anstieg der H-Teilchenzahl dürfte offenbar auf die H-Teilchen kürzerer Reichweite zurückzuführen sein, die die α-Teilchen geringer Reichweite (von 2,7 und 2,1 cm) zur Gesamtzahl beisteuern.

c) Das größere Interesse besitzen bei der Atomzertrümmerung nach wie vor die absoluten Ausbeutezahlen. Allgemein muß gesagt werden, daß ein streng quantitativer Vergleich mit fremden Messungen nicht möglich ist, weil die Zahlenwerte dieser Untersuchung sich auf ein Gemisch von α-Strahlen verschiedener Reichweite beziehen. Es kann sich deshalb nur um die Feststellung einer mehr oder weniger guten Übereinstimmung handeln.

---

* E. Rutherford und J. Chadwick, Proc. Phys. Soc. London **36**, 417, 1924; J. Chadwick, a. a. O.

** E. A. W. Schmidt, a. a. O.; R. Holoubek, a. a. O.

Da im einzelnen unbekannt ist, welchen Anteil die α-Strahlen verschiedener Reichweite eines Gemisches an der Gesamtausbeute haben, müssen, um einen Vergleich zu ermöglichen, darüber möglichst wahrscheinliche Annahmen gemacht werden.

Es soll angenommen werden, daß die bei großen Absorptionswerten (L.-A. $>$ 9 cm) noch vorhandenen H-Teilchen wesentlich nur α-Strahlen größerer Reichweite (Rw. $>$ 3 cm) zuzuschreiben sind. Dann kann für die Ausbeute dieser H-Teilchen der Beitrag der α-Strahlen mit 2,7 und 2,1 cm Rw. vernachlässigt und die Ausbeute allein den α-Strahlen von 5 cm Rw. zugeschrieben werden.

Für die Erzeugung der H-Teilchen, die bei geringerer Luftabsorption ($<$ 9 cm) beobachtet werden, müssen jedoch auch die α-Strahlen mit 2,7 und 2,1 cm Rw. berücksichtigt werden. Etwas schematisch kann man, wie es gelegentlich die Wiener Forscher taten, so verfahren, daß man für die α-Strahlen bis herab zu 1 cm Rw. eine konstante Ausbeute für jedes Zentimeter Reichweite annimmt. Es ergibt sich dann bei den verwendeten α-Strahlen mit 5,0, 2,7 und 2,1 cm Rw., die in gleicher Zahl vorhanden sind, eine gesamtwirksame Reichweite von 6,8 cm; d. h. es sind rund doppelt so viel H-Teilchen zu erwarten, wie bei Verwendung von Polonium.

Unter Berücksichtigung vorstehender Annahmen soll ein Vergleich der Ausbeutezahlen versucht werden, und zwar zunächst für H-Teilchen mit Reichweiten $>$ 9 cm.

Bei Aluminium gibt Schmidt* für H-Strahlen von mindestens 18 cm Rw., die mit α-Strahlen von Polonium (Rw. $=$ 3,9 cm) erhalten wurden, den Wert 1 H auf $10^6\,\alpha$ an. Mit diesem Wert stimmt gut die Ausbeutezahl von 1,8 H auf $10^6\,\alpha$ überein; diese Übereinstimmung wird noch besser, wenn man berücksichtigt, daß letzterer Wert mit α-Strahlen von einer um 1,1 cm größeren Reichweite erhalten wurde.

Nach den Angaben von Rutherford und Chadwick** erzeugen α-Strahlen des RaC von 7 cm Rw. aus einer Aluminiumfolie von 0,5 cm L.-A. 1 H auf $10^6\,\alpha$ mit mindestens 10 bis 12 cm Rw. Unter der Annahme einer Mindestreichweite von 3 cm für die α-Strahlen zur Erzeugung von H-Teilchen mit mindestens 10 cm Rw. verbleibt eine wirksame Reichweite von 4 cm für die α-Strahlen. Nimmt man ferner an, daß die Ausbeute für jedes Zentimeter wirksamer Reichweite konstant ist, so

* E. A. W. Schmidt 1927, a. a. O.
** E. Rutherford und J. Chadwick 1924, a. a. O.

hätte man bei voller Ausnutzung der Energie der α-Strahlen bei dem Versuch von Rutherford und Chadwick ($4:0{,}5 = 8$) 8 H auf $10^6\,\alpha$ zu erwarten. Für die hier verwendeten α-Strahlen von 5 cm gesamter und somit 2 cm wirksamer Reichweite ergeben sich nach derselben Rechnung 4 H auf $10^6\,\alpha$, ein Wert, der mit dem entsprechenden aus Fig. 4 bei 10 cm L.-A. von etwa 4,0 H auf $10^6\,\alpha$ übereinstimmt.

Gehen wir zu den Ergebnissen bei Absorptionswerten unterhalb 9 cm über, so besteht zunächst die Unstimmigkeit mit den Cambridger Forschern, die in diesem Bereich dieselben Ausbeutezahlen wie bei 10 cm Absorption feststellten. Ferner besteht keine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bothe und Fränz*, was zur Folge hat, daß auch ihre Erklärung bezüglich der Unstimmigkeiten der Cambridger und Wiener Ergebnisse nicht gestützt werden kann.

Mit den Zahlenangaben des Wiener Instituts besteht hingegen zum Teil eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung, seit Kirsch und Pettersson** in einer neueren Arbeit die Werte von Holoubek auf die Hälfte korrigiert, einen besonders hohen Wert von Schmidt für Aluminium in seiner Gültigkeit eingeschränkt und schließlich einige neue Werte veröffentlicht haben.

Für Eisen fand Holoubek*** nach der Wilsonmethode bei 4,1 cm L.-A. 11 H auf $10^6\,\alpha$ (Rw. = 3,9 cm). Aus Fig. 4 ergibt sich bei 4 cm L.-A. der Wert 16 H auf $10^6\,\alpha$ (5,0 cm + 2,7 cm + 2,1 cm).

Für Aluminium fand Holoubek bei 2,4 cm L.-A. 14 bis 16 H auf $10^6\,\alpha$ und bei 1,7 cm L.-A. 15 H auf $10^6\,\alpha$ (Rw. = 3,9 cm). Kirsch und Pettersson**** geben bei 4 cm L.-A. 8 bis 10 H auf $10^6\,\alpha$ (Rw. = 3,9 cm) an. Der aus Fig. 4 zu entnehmende Wert bei 4 cm L.-A. ist 10 H auf $10^6\,\alpha$ (5,0 cm + 2,7 cm + 2,1 cm).

Für Kohlenstoff erhielt Holoubek bei 2 cm L.-A. 5 bis 8 H auf $10^6\,\alpha$ (Rw. = 3,9 cm). Aus der Kurve von Fig. 4 ergeben sich bei 3 cm L.-A. 1 bis 2 H auf $10^6\,\alpha$ (5,0 cm + 2,7 cm + 2,1 cm).

Die Übereinstimmung ist bei Kohlenstoff eine schlechte, was sich durch die im vorigen Abschnitt erwähnten ungünstigen Beobachtungsbedingungen bei dieser Substanz erklärt. Aus den Werten für Fe und Al erkennt man die größenordnungsmäßige Übereinstimmung.

---

* W. Bothe und H. Fränz, a. a. O.

** G. Kirsch und H. Pettersson, ZS. f. Phys. **51**, 669, 1928.

*** Die Werte von Holoubek sind nach den Angaben von G. Kirsch und H. Pettersson (1928, a. a. O.) korrigiert.

**** G. Kirsch und H. Pettersson 1928.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die gefundenen Ergebnisse von denen der Wiener Forschungen nicht erheblich abweichen, so daß ihre Ergebnisse durch eine weitere Methode gestützt werden. Hieraus ergibt sich daher die allgemeine Brauchbarkeit der verwendeten Ionisationsmethode. An den vorhandenen Abweichungen dürfte wohl weniger die Methode als der Umstand schuld haben, daß eine Strahlungsquelle verwendet werden mußte, die neben α-Strahlen auch β- und γ-Strahlen lieferte, wodurch die ungestörte Ausnutzung der Ionisationsmethode beeinträchtigt wurde.

Es wäre somit wünschenswert, wenn die Versuche mit einem Poloniumpräparat ausgeführt werden könnten, wobei zur Erhöhung der Genauigkeit und zur Gewinnung von Einblicken in die Statistik des zeitlichen Verlaufs und der Intensitätsverteilung der einzelnen Zertrümmerungsprozesse die Verwendung einer Registrierungsmethode wertvoll wäre.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. in den Jahren 1926 bis 1928 ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Wachsmuth, für die Anregung zu diesem Arbeitsgebiet sowie seine stete Anteilnahme an dem Fortschritt der Arbeit herzlich zu danken.

Herrn Prof. Dr. K. W. Meissner danke ich für wertvolle Ratschläge und mannigfache Unterstützung. Ebenso danke ich Herrn Privatdozent Dr. Mauz für sein reges Interesse und seine Hilfsbereitschaft.

Für die Überlassung der zu den Versuchen notwendigen Radiumemanation schulde ich Herrn Prof. Dr. Holfelder, Leiter der Abt. für Röntgen-Tiefentherapie des Frankf. Städt. Krankenhauses, großen Dank.

Physikal. Inst. d. Univ. Frankfurt a. M., Januar 1929.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Resonanz bei Stößen in der Fluoreszenz und Chemilumineszenz.

Von **H. Beutler** und **B. Josephy**.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1928.)

Beim Stoße eines angeregten Atoms auf ein normales geht die Anregungsenergie mit großer Selektivität möglichst vollständig (ohne Umwandlung in Translationsenergie) auf das gestoßene Atom über. Die Bestrahlung von Na-Hg-Dampfgemisch mit der 2537-Linie ergibt im Natrium den energetisch zu $2\,^3P_1 \rightarrow 1\,^1S_0$ des Hg benachbarten Übergang $1\,^2S \rightarrow 7\,^2S$. Die Resonanzschärfe wird durch photographische Photometrierung der Nebenserien gemessen. Nach der Umlagerung der $2\,^3P_1$- in $2\,^3P_0$-Hg-Atome durch Beimengung von Stickstoff liegt die Resonanz im Na bei $1\,^2S \rightarrow 5\,^2S$ gemäß der Energie $2\,^3P_0 \rightarrow 1\,^1S_0$ des Hg. Die D-Linien des Natriums erscheinen überwiegend sekundär nach der Ausstrahlung der Nebenserienglieder. — In der Chemilumineszenz einiger Reaktionen verdünnter Gase wird an den gleichen Stoffen der bevorzugte Übergang der Anregungsenergie als solcher beobachtet. Die aus der Resonanz zwischen den Energien naszenter Teilchen und anregbaren Termen folgenden Übergangswahrscheinlichkeiten verdecken völlig die aus thermisch-statistischen Rechnungen folgenden Werte der Anregung.

Die klassische Formulierung der Quantentheorie ging von den stationären Zuständen als solchen aus und betrachtete z. B. die Aussendung von Strahlung nur als Übergang von einem Energieniveau zum anderen nach der Beziehung $h \cdot \nu = E_1 - E_0$. Die dabei ausgesandte Frequenz fand sich nicht in der Bewegung des Atomelektrons wieder. Aber schon der weitere Ausbau des Korrespondenzprinzips zeigte, daß dieser Frequenz nicht nur für die Strahlung, sondern auch für viele andere Eigenschaften des Atoms Bedeutung zukam. Es schien so, als ob virtuelle Oszillatoren dem Atom zuzuordnen seien, deren Eigenfrequenz sich aus der erwähnten Frequenzbeziehung ergibt.

Die Wellenmechanik hat nun gezeigt, daß nicht die klassischen Umlaufsfrequenzen des Elektrons reell sind, sondern lediglich die durch die Übergänge definierten Frequenzen eines Atoms maßgeblich sind. Demnach rührt die Aussendung von Strahlung der Frequenz ν von einer Dipolschwingung des Atoms mit der gleichen Frequenz her. Diese Schwingung macht sich nicht nur als Strahlung bemerkbar, sondern auch in verschiedenen anderen Prozessen. Bringt man z. B. ein Atom mit einem anderen zusammen, das der ungefähr gleichen Schwingung fähig ist, so werden

beide ganz wie in der klassischen Theorie sich miteinander koppeln, und wenn zunächst das eine angeregt war, so wird allmählich die Energie auf das andere übergehen, und zwar um so stärker, je besser die Frequenzen der Atome miteinander übereinstimmen. Deswegen kann von einer „Resonanz" bei Stößen gesprochen werden.

L. Nordheim* hat quantentheoretisch die Energieübertragung beim Stoß untersucht. Das Ergebnis seiner ausführlichen Rechnungen ist das qualitative Resultat, daß bei einem Umsatz von Anregungsenergie zwischen Atomen die Terme des gestoßenen Atoms bevorzugt werden, deren Energiedifferenz vom Grundterm der im stoßenden Atom vorhandenen anregenden Energie möglichst benachbart ist. Nach der Wellenmechanik ist die theoretische Untersuchung dieser Erscheinung soeben von H. Kallmann und F. London durchgeführt worden**.

In der vorliegenden Arbeit sollen experimentelle Beobachtungen dieses Prozesses gegeben werden.

Die sensibilisierte Fluoreszenz von G. Cario und J. Franck*** besteht in der Anregung von Atomen durch Stöße seitens anderer, die durch Einstrahlung angeregt waren. Die primär erregten Atome können dabei chemisch verschieden von den durch Stöße angeregten sein; so wirkt durch Resonanzstrahlung erregtes Quecksilber auf Thallium, Blei, Wismut, Silber, Indium und Zink****. Auch bei nur einer Atomsorte ist die Stoßübertragung von Energie als Mechanismus dann anzunehmen, wenn von den durch Einstrahlung erreichten Termen keine optischen Übergangsmöglichkeiten zu den emittierenden bestehen. So ist nach Einstrahlung der D_1-Linie des Natriums in Na-Dampf von mäßigem Druck die D_2-Linie in Emission beobachtbar†. Auch die Versuche über Depolarisation der Resonanzfluoreszenz†† schließen sich hier an.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen faßt Franck††† zusammen: „Allgemein hat sich ergeben, daß die Übergänge mit um so größerer Häufigkeit stattfinden und daß der Wirkungsquerschnitt um so größer

---

* L. Nordheim, ZS. f. Phys. **36**, 496, 1926.

** H. Kallmann und F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929. Wir danken den Autoren für die freundliche Überlassung ihres Manuskripts, sowie für zahlreiche Diskussionen.

*** G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923.

**** J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin, Springer, 1926, S. 225.

† W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **47**, 362, 1928.

†† P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Berlin, Springer 1928, S. 130—136.

††† J. Franck, Naturwiss. **14**, 211, 1926.

ist, je weniger Energie aus der Translationsbewegung entnommen und bzw. in sie umgesetzt werden muß".

Allerdings fügt Franck zu diesem Problem in der Monographie* hinzu: „Mit Sicherheit läßt sich jedoch diese Behauptung bisher noch nicht beweisen, da die Intensität der beobachteten Linien zum Teil durch Reabsorption der Strahlung und erst auch durch weitere Stöße zweiter Art verändert sein kann".

Auch bei der Anregung von Molekülen durch Stöße haben G. H. Dieke und J. J. Hopfield** eine möglichst vollständige Übertragung der Anregungsenergie des Argons bei Stößen auf Wasserstoffmoleküle aufgefunden. Die Emissionsintensitäten in den Wasserstoffbanden erfordern die Annahme der Verteilung der aufgenommenen Energie auf Elektronensprung, Schwingungen und Rotationen und die Berücksichtigung der im Grundzustand thermisch angeregten Rotationen. Dann genügen die Auswahlprinzipien für Termübergänge bei Molekülen zur Erklärung der Beobachtungen***.

Analog zu der Anregung dieser „Lymanbanden" erklärt Schüler**** den Anregungsmechanismus der gelbroten Na_2-Banden durch Natrium im $2\,^2P$-Zustand.

Winans† hat die Fluoreszenz des Zinks bei Anwesenheit von Quecksilber unter erheblichen Drucken beider Komponenten untersucht. Einige Terme des Zinkspektrums liegen in energetischer Nachbarschaft zu höheren Hg-Termen und werden durch Einstrahlung angeregt. Da aber auch die Linie 1849 in Selbstumkehr (heiße Hg-Lampe) und die Linien 1854 und 1862 aus dem Aluminiumfunken das Auftreten der entsprechenden Zn-Linien bewirken, ist es das Absorptionsband von HgZn- oder Hg_2-Molekülen dicht oberhalb 1849 Å, das die Energie aufnimmt, und diese erregten Moleküle regen durch Stoß zweiter Art Zn-Atome an, oder sie könnten Zn im $2\,^3S_1$-Zustand beim Zerfall bilden, vielleicht auch $2\,^1P_1$ Hg, das sekundär Zn anregt.

Beobachtungen an der Chemilumineszenz haben uns ein System gezeigt††, dessen Komponenten in spektraler Hinsicht völlig bekannt sind und das zur Untersuchung des Energieabtausches unter Messung der

---

* J. Franck und P. Jordan, l. c. S. 227—228.
** G. H. Dieke und J. J. Hopfield, Phys. Rev. **30**, 400, 1927.
*** H. Beutler, ZS. f. Phys. **50**, 581, 1928.
**** H. Schüler, ebenda **43**, 474, 1927.
† J. H. Winans, Phys. Rev. **30**, 1, 1927; **32**, 427, 1928.
†† H. Beutler und B. Josephy, Naturwiss. **15**, 540, 1926.

Wahrscheinlichkeit des Übergangs in Translationsbewegung besonders geeignet ist. Es wird Quecksilberresonanzlicht (2536,52 Å) in ein Gemisch von Quecksilber mit Natriumdampf eingestrahlt. Die Seriengrenze des Natriums liegt bei $\nu = 41\,448\,\mathrm{cm}^{-1}$, so daß in der Nähe der Energie des Übergangs $1\,S_0 - 2\,^3P_1$ ($\nu = 39\,413\,\mathrm{cm}^{-1} = 2536{,}52$ Å) des Hg schon eine dichte Folge der Terme eingetreten ist. Es liegen benachbart der Resonanzstelle die Terme S 4—9, P 4—9, D 4—9, welche Linien der Hauptserie ($n\,P \rightarrow 1\,S$) und der beiden Nebenserien ($n\,D \rightarrow 2\,P$, $n\,S \rightarrow 3\,P$) erzeugen. Der Verlauf der Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb einer Serie ist bei diesen hohen Gliednummern monoton, so daß die Ausstrahlung in Näherung ein Bild der Anregung der Ausgangsterme liefert. Tabelle 1 zeigt die Lage der

Tabelle 1.

Emissionslinien und Energiebeziehungen der in Na und Hg benachbarten Terme.

Na-Term	Emissionslinie Å		Energie		Energiedifferenz (Volt)		Hg-Term
			cm^{-1}	Volt	zu $2\,^3P_1$	zu $2\,^3P_0$	
$4\,^2D$	5688	5683	34 548	4,259	— 0,601	— 0,383	
$4\,^2P$	2853	—	35 042	4,322	— 0,538	— 0,320	
$4\,^2S$	5154	5149	36 372	4,485	— 0,375	— 0,158	
$5\,^2D$	4983	4979	37 036	4,567	— 0,293	— 0,075	
$5\,^2P$	2680	—	37 296	4,599	— 0,261	— 0,043	
	(2656)		(37 645)	(4,642)	(— 0,218)		$2\,^3P_0$
$5\,^2S$	4752	4748	38 012	4,687	— 0,173	+ 0,045	
$6\,^2D$	4669	4665	38 387	4,734	— 0,126	+ 0,092	
$6\,^2P$	2594	—	38 540	4,751	— 0,107	+ 0,111	
$6\,^2S$	4545	4543	38 968	4,805	— 0,055	+ 0,163	
$7\,^2D$	4497	4494	39 200	4,834	— 0,026	+ 0,192	
$7\,^2P$	2544	—	39 299	4,846	— 0,014	+ 0,204	
	(2537)		(39 412)	(4,860)		(+ 0,218)	$2\,^3P_1$
$7\,^2S$	4423	4420	39 574	4,880	+ 0,020	+ 0,238	
$8\,^2D$	4393	4390	39 728	4,899	+ 0,039	+ 0,257	
$8\,^2P$	2512	—	39 794	4,907	+ 0,047	+ 0,265	
$8\,^2S$	4345	4341	39 983	4,930	+ 0,070	+ 0,288	
$9\,^2D$	4320	4316	40 070	4,943	+ 0,083	+ 0,301	

Na-Terme im Vergleich zu den Quecksilbertermen. Die Energiegrößen (Schwingungszahlen, Volt) sind berechnet für das Niveau des betreffenden Terms in Differenz zum Normalzustand des Atoms. Wir sehen, daß der Term $7\,S_{1/2}$ in großer Nachbarschaft zum $2\,^3P_1$-Zustand des Quecksilbers liegt; die Differenzenergie, die in translatorische Bewegung überführt wird, beträgt 0,02 Volt und steigt zu den anderen Nachbartermen $7\,D_{3/2,\,5/2}$, $8\,D_{3/2,\,5/2}$, $6\,S_{1/2}$ zu den Werten 0,026, 0,039,

0,055 Volt an. Die S- und D-Terme können aus direkter Anregung erscheinen, da der anregende Stoßprozeß nicht den Auswahlprinzipien für Strahlung zu genügen braucht*.

Für die quantitative Bearbeitung ist die Anregung der D- und S-Terme günstig, da die Nebenserienlinien im blaugrünen Teil des Spektrums liegen und deren Intensitätsmessung nach der Methode von H. B. Dorgelo die Anregungswahrscheinlichkeit der S- und D-Energieniveaus in Abhängigkeit von der Resonanzlage zum $2\,^3P_1$ Hg zu bestimmen gestattet.

Fig. 2a) zeigt die Aufnahme mit Glasspektrograph, auf der die Nebenserienlinien erkennbar sind; die Hg-Linien erscheinen infolge Reflexion.

Was die Anregung der P-Terme anbelangt, so wurde eine Intensitätsmessung nicht ausgeführt, da deren Übergänge nach $1\,S$ als Glieder der Hauptserie infolge Selbstabsorption eine quantitative Messung erschweren.

Fig. 3a) gibt das mit Quarzspektrographen aufgenommene Bild der Fluoreszenz; es sind die Linien von $2\,P \rightarrow 1\,S$ bis $8\,P \rightarrow 1\,S$ erkennbar, außerdem die Nebenserienlinien von Fig. 2a). Der in „Resonanz" stehende Term $7\,P$, dessen Intensität die wesentliche Bestimmungsgröße für die Resonanzfunktion ist, ergibt beim Übergang nach $1\,S$ die Linie 2544 Å, die in der Nachbarschaft der

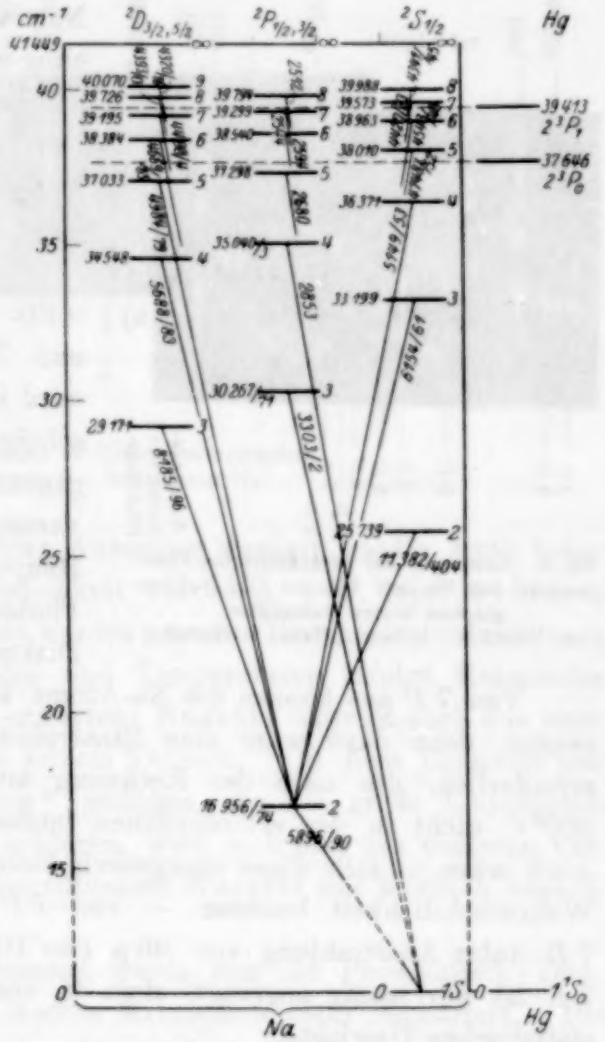


Fig. 1. Termschema des Natriums mit den niedrigen Hg-Niveaus.

* L. Nordheim, l. c.; H. Kallmann und F. London, l. c.

2537-Linie liegt und von dem an diese Linie anschließenden kontinuierlichen Hg_2-Emissionsspektrum* bei 2540 Å überlagert wird.

Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum. Um aus den gefundenen Serienlinien auf die Anregungshäufigkeit der Terme schließen zu können, müßte man die Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen. Da diese für das Natrium nur in der Hauptserie einigermaßen theoretisch** und experimentell*** bekannt sind, ist die Durcharbeitung der Intensitätsmessungen bis zu diesem Punkte noch nicht möglich.

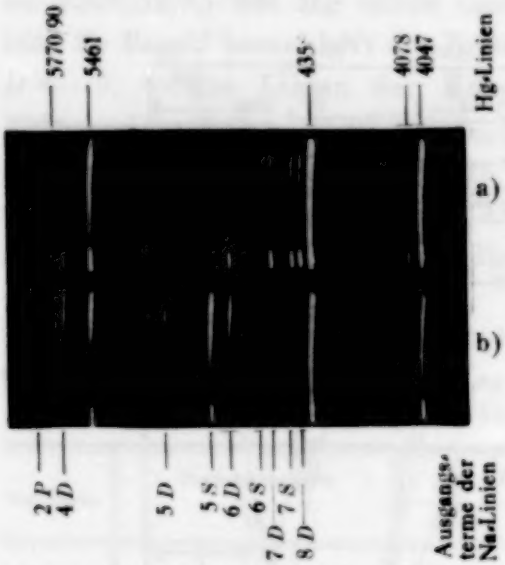


Fig. 2. Aufnahme der sensibilisierten Fluoreszenz des Na mit Hg im Glasspektrographen hinter Stufenfilter.
a) Vakuum. b) mit 0,97 mm Stickstoff.

Der Energieresonanz gemäß sollte die Anregung die Terme $7\,P$ und $7\,S$ bevorzugen. Aufgefunden wird das Maximum bei $7\,S$, dagegen scheint $7\,P$ nur wenig bevorzugt gegenüber $6\,P$ und $8\,P$ zu sein. Da versucht werden soll, auch die Hauptserie mittels photographischer Photometrie zu messen, sei die Diskussion bis dahin aufgeschoben.

Von $7\,P$ aus können die Na-Atome kaum das Maximum bei $7\,S$ erzeugen, denn dazu wäre eine Einstrahlung von $36{,}5\,\mu$ ($= 274\,\mathrm{cm}^{-1}$) erforderlich, die nach der Rechnung aus der Hohlraumstrahlung bei 300° C nicht in der erforderlichen Intensität entnommen werden kann. Auch wäre — falls diese energetisch kleinen Quantensprünge eine große Wahrscheinlichkeit besitzen — von $7\,P$ aus eher der Übergang nach $7\,D$ unter Ausstrahlung von $96\,\mu$ ($= 104\,\mathrm{cm}^{-1}$) zu erwarten. Aber $7\,D$ ist nur mäßig angeregt, etwa $^1/_6$ von $7\,S$ bei Berücksichtigung der statistischen Gewichte.

Von besonderem Interesse ist die starke Emission der D-Linien, die schon von F. Rasetti**** behandelt wurde. Er hat unter ganz ähnlichen Bedingungen ohne Beobachtung der Nebenserienemission die Dopplerbreite der D-Linien am Stufengitter gemessen und daraus auf eine

* J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **4**, 89, 1921; Z. f. techn. Phys. **3**, 191, 1922.
** Y. Sugiura, Phil. Mag. (7) **4**, 495, 1927.
*** B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925.
**** F. Rasetti, Atti dei Lincei (6) **4**, 133, 1926.

direkte Anregung der $2\,P$-Terme durch Stoß des $2\,^3P_1$-Quecksilbers geschlossen.

Jeder Strahlungsprozeß einer Nebenserienlinie muß aber anschließend zu der Emission eines Quants der Na D-Linien führen, und die Messung der Summe der Nebenserienlinien im Verhältnis zur D-Linie läßt darauf

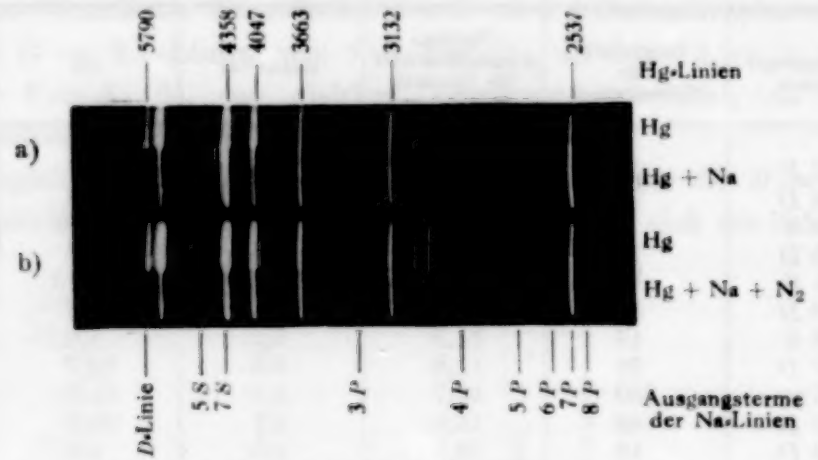


Fig. 3. Aufnahme im Quarzspektrographen.
a) Vakuum. b) 0,83 mm N_2.

schließen, daß diese aus direkter Anregung weniger häufig trotz hoher optischer Übergangswahrscheinlichkeit entstehen, weil dabei 64 kcal in Translationsbewegung umgesetzt werden müssen. Eine Linienverbreiterung ist bei den angewandten Dichten und Temperaturen infolge Reemission und Selbstabsorption stets zu erwarten; Rasetti schreibt auch von einer Selbstumkehr der D-Linien in seinem Versuch. Ob diese Ursachen und eine Einwirkung der Kopplung* genügen, um die große Linienbreite von Rasetti quantitativ zu erklären, wird sich erst aus weiteren Versuchen ergeben, von deren Inangriffnahme Rasetti uns brieflich benachrichtigt hat.

Die Aufnahme der Fluoreszenz wurde von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt am Zeißschen Mikrophotometer registriert. Die Messung der Linienschwärzung in Abhängigkeit vom Stufenfilter ergab im Vergleich mit der Aufnahme der Hefnerkerze (auf der gleichen Platte) unter Zugrundelegung der von Valentiner und Rössiger** bestimmten Intensitätsverteilung die in der Tabelle 2 aufgeführten Werte. Die D-Linie war dabei durch ein Kobaltglas geschwächt, das direkt vor der photographischen Platte im Spektrographen angebracht war. Es reduzierte

* F. Trumpy, ZS. f. Phys. **40**, 594, 1927.
** S. Valentiner und M. Rössiger, Ann. d. Phys. **76**, 785, 1925.

die Intensität gemäß der Messung am Lummer-Brodhunphotometer auf 4,6 % (*D*-Lichtquelle). Die Berechnung der Schwärzungen wurde nach H. B. Dorgelo* durchgeführt. Um die Linien auf emittierte Quanten zu beziehen, bilden wir die Quotienten J/ν.

Tabelle 2. Photometrierung der Fluoreszenz.

Ausgangsterm	Intensität aus Schwärzung	Plattenempfindlichkeit für Normalspektrum	Intensität	J/ν	$J/\nu \cdot g$
$2P$	20	2,8	7,1	41,8	—
$4D$	28	2,35	12	68,3	13,7
$4S$	4	2,6	1,5	7,73	7,7
$5D$	24	3,65	6,6	32,9	6,6
$5S$	13	9,0	1,5	7,13	7,1
$6D$	54	10,6	5,1	23,8	4,8
$6S$	13	11,5	1,1	5,0	5,0
$7D$	78	11,8	6,6	29,7	5,9
$7S$	100	10,7	9,35	41,3	41,3
$8D$	89	11,5	9,7	33,8	6,8
$9D$	12	12,3	1,0	4,3	0,9

Die Diskussion der Resultate ergibt zunächst als Summe der beobachteten Nebenserienlinien (Spalte 5) in unseren willkürlichen Zahlen den Wert 254. Nicht berücksichtigt wurden die von $3D$, $3S$ und $2S$ nach $2P$ erfolgenden Emissionen, die sehr beträchtlich sein dürften, da sie die kaskadenartig nach unten verlaufenden Sprünge nach $2P$ sammeln. Von $2P$ aus finden wir 42, das der Schwächung 4,6 % entspricht, also 910 für die unsprüngliche Emission. Inwieweit dieser Wert für eine direkte Anregung spricht, läßt sich kaum abschätzen. Bemerkt sei noch, daß der Na-Dampf in den tieferen Schichten des Gefäßes bei der gewählten end-on-Beobachtung gleichsam als Reflektor für die *D*-Linien wirkt, nicht aber für die Nebenserienglieder, und daß ferner die unvermeidliche schwache Bräunung des Quarzgefäßes (infolge des Na-Dampfes) die *D*-Linien gegenüber den blaugrünen Linien an der Resonanzstelle bevorzugt.

Alle diese Einflüsse lassen die *D*-Linien stärker hervortreten, so daß für diese die Zahlenangaben nur als vorläufig zu betrachten sind.

Innerhalb der Nebenserienglieder zeigt die Intensität ein ausgesprochenes Maximum. Dies kommt besonders nach der Berücksichtigung der statistischen Gewichte zum Vorschein. Um die beiden Nebenserien zueinander in Beziehung zu setzen, können wir eine für unsere Zwecke ausreichend genaue Erweiterung der Burger-Dorgeloschen**

* H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1927.

** H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **22**, 258, 1924.

Intensitätsregel vornehmen. Bei multiplen Ausgangs- und Endtermen lassen sich bekanntlich die Intensitäten der Komponenten des Multipletts aus den statistischen Gewichten der Terme bestimmen. Wir fassen nun die $^2S_{1/2}$- und $^2D_{3/2,\ 5/2}$-Terme als Teilniveaus des gleichen Multipletts auf, das mit den $^2P_{1/2,\ 3/2}$-Termen kombiniert, und erhalten aus den statistischen Gewichten das Verhältnis der Glieder der $S \rightarrow 2P$-Nebenserie zu den benachbarten $D \rightarrow 2P$-Linien wie 1 : 5 (für $S_{1/2}$ ist $2j + 1 = 2$, für $D_{3/2,\ 5/2}: 2j + 1 = 4;\ 6$), das gleicher Anregung entspricht, da die Energiedifferenzen der Terme klein sind.

Zum Vergleich der Intensitäten werden wir also die für die $D \rightarrow P$-Serie erhaltenen Werte durch 5 dividieren und es ergeben sich die Zahlen

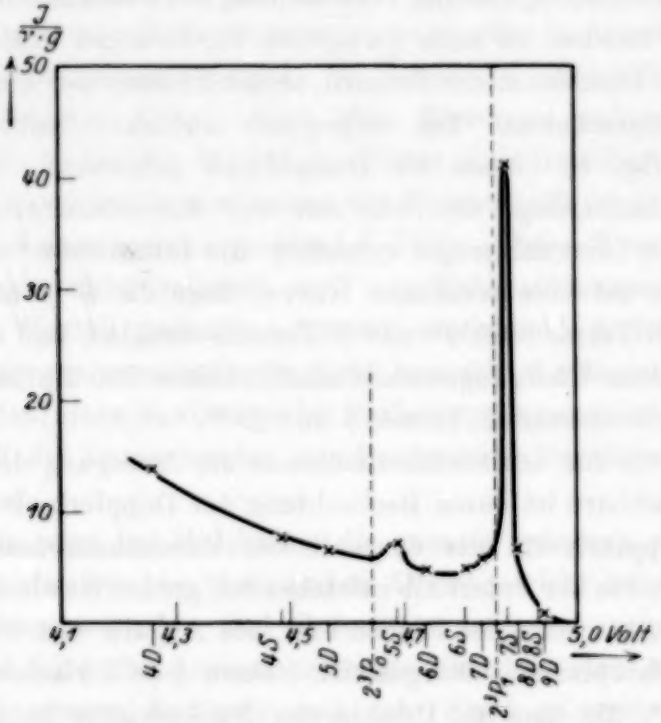


Fig. 4. Intensitäten der Nebenserienlinien *.

der letzten Spalte der Tabelle 2. In der Fig. 4 sind diese als Ordinaten abgetragen, auf der Abszisse wurden die Terme nach Maßzahl ihrer Anregungsenergie eingezeichnet.

Das Maximum bei 7 S ist sehr ausgesprochen; ein kleines Maximum ist noch bei 5 S zu bemerken, das für die Anwesenheit von metastabilen Hg-Atomen spricht. Auch im „Vakuum" wird stets noch eine geringe Zahl (infolge von Stößen auf Hg oder Na) gebildet.

* Nur die eingezeichneten Kreuze besitzen Realität; die ausgezogene Kurve dient lediglich der Anschaulichkeit. Dasselbe gilt für Fig. 6, S. 763.

Schneller als zu erwarten war, fällt bei höheren Energien die Anregung ab. Beim Stoß zweier Teilchen aufeinander beträgt bei 300° C die mittlere Relativenergie $^3/_2 RT \cdot \sqrt{2} = 2{,}4$ kcal $= 0{,}1$ Volt; der Einbau dieses Betrages würde den Term $9\,D$ ergeben, dessen Beobachtung die Anregung von 2% des $7\,S$-Terms zeigt. Nach niederen Energien hin zeigt sich ein Abfall bis zu einem „Sockel", der nach links ansteigt. Diese Terme werden vermutlich durch Kaskadensprünge angeregt, wobei vielleicht als Mutterterm der $7\,P$-Term eine bevorzugte Rolle spielt, dessen Ausstrahlung nach $1\,S$ nur gering ist. Günstigstenfalls könnte so eine etwa 5fache Anregung des $7\,P$-Terms gegenüber $7\,S$ errechnet werden.

Nach den Beobachtungen des Intensitätsverlaufs bei der Erhöhung des Quecksilberdruckes, die eine Verwaschung des Resonanzeffektes zeigen*, soll versucht werden, zu noch geringeren Hg-Drucken überzugehen. Bis dahin sei eine Diskussion des Intensitätsverhältnisses der einzelnen Terme zueinander aufgeschoben. Die vorliegende Aufnahme wurde bei 300° C, $8 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, 0,015 mm Na Dampfdruck gewonnen. Auffallend ist die große Annäherung, die wir mit der Erweiterung der Burger-Dorgeloschen Intensitätsregel erreichen: die Intensitäten von S- und D-Termen fallen auf eine monotone Kurve; denn die S-Terme können nur nach P-, die D-Terme nach P- und F-Termen strahlen, und somit ergeben sich verschiedene Übergangswahrscheinlichkeiten für die im statistischen Verhältnis 1 : 5 stehenden Terme S und D**.

Der Beweis für den Stoßmechanismus der Anregung des $7\,S$-Niveaus und seiner Nachbarn ist durch Beobachtung der Dopplerbreite zu erhärten. Falls die Dopplerbreite der oberhalb der Resonanzniveaus ausgehenden Linien kleiner, die der unterhalb entstehenden größer ist als die thermische Dopplerbreite, erscheint der Einbau bzw. die Abgabe von translatorischer Energie im Stoßprozeß sichergestellt. Denn jede Zwischenwirkung von Elektronen***, die man als Ursache der Na-Anregung annehmen könnte und die etwa infolge der Hg-Strahlung mit der ausgezeichneten Geschwindigkeit von 4,86 Volt ausgelöst wären, würde eine Änderung der Translationsbewegung des Na unmeßbar klein werden lassen, weil vom

---

* H. Beutler, Phys. ZS. **29**, 893, 1928.

** Die Anwendung dieser Regel auf die Messungen von C. E. Bleeker (ZS. f. phys. Chem. **120**, 63, 1926) zeigt, daß für das Natrium bei der Anregung in Flammen diese Beziehung gültig ist. Dagegen zeigen K eine stärkere, Rb und Cs eine schwächere S-Serie als $^1/_5$ der D-Serie.

*** Solche Mitwirkungen von Elektronen sind bei den Beobachtungen von R. Frerichs (Ann. d. Phys. **85**, 362, 1928) infolge der Anwendung einer Glimmentladung als Energiequelle schwer auszuschließen.

Elektron auf das Na nach dem Impulssatz Translationsenergie nur im Verhältnis der Massen, also $^1/_{40000}$, übertragen werden kann. Es ist jedoch fraglich, ob die Lichtstärke der Erscheinung zu der interferometrischen Präzisionsmessung der Dopplerbreite ausreichend ist.

Diskussion anderer Prüfungen der Resonanzfunktion. Auf Grundlage der Dublettnatur der *D*-Terme ist eine schärfere Prüfung der Resonanzbreite bei Stößen nicht ergiebig, wie die Rechnungen auf Grund der Wellenlängenmessungen von S. Datta* zeigen. Eine besonders genaue quantitative Bestimmung der Resonanzfunktion — nach unseren Schätzungen die beste an Atomen — ist am System Cadmium mit Cäsium bei Einstrahlung von Cd-Resonanzlicht ausführbar. Die Terme liegen dreifach dichter um die Resonanzenergie gelagert als beim Na in bezug auf Hg; die Versuche mit diesen Substanzen werden in Angriff genommen.

Noch dichter gelagert liegen die Terme bei Molekülspektren, und der Stoß angeregter Atome wird eine Resonanz verursachen, deren Funktion durch zahlreiche Punkte in dichter Folge meßbar ist.

Die Anregung der Lymanbanden des Wasserstoffs ist dem angeregten Argon zugeschrieben worden (s. oben, S. 749). Beim Wasserstoff liegen die Terme wenig dicht gelagert, weil sein Trägheitsmoment kleiner ist; er läßt keinen Vorteil gegenüber Atomen erreichen. Außerdem hat das Argon vier Anregungszustände, die dicht benachbart gelegen sind und den Intensitätsverlauf eines Maximums der Stoßanregung verwaschen erscheinen lassen, so daß die Lymanbanden zur Bestimmung der Resonanzfunktion ungeeignet sind.

Allgemein wird bei Molekülen, die günstig gelegene, dichte Folgen von Termen aufweisen, im thermischen Gleichgewicht schon eine Reihe von Schwingungszuständen und Rotationen angeregt sein; zu diesem Normalzustand wird die Anregungsenergie des stoßenden Atoms addiert. Wenn nun die oberen Zustände auch sehr dicht gelagert sind und die Resonanz äußerst scharf eintritt, muß sich in den Anregungszuständen die gleiche Maxwellverteilung einstellen, die die Moleküle in bezug auf die vier Freiheitsgrade der Schwingungs- und Rotationsenergie vor dem Stoß besaßen. Eine Resonanzschärfe, die viel steiler verläuft als die Funktion der Zustandssumme des Grundzustands, wird sich also der Messung entziehen.

Zwischenwirkung von Stößen. Die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers bei Anwesenheit von Stickstoff oder Edel-

* S. Datta, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 69, 1921.

gasen wurde als Folge der Überführung des Hg aus dem $2\,^3P_1$- in den $2\,^3P_0$-Zustand infolge von Stößen während der Verweilzeit angesehen*. In unserem System ist der Nachweis der $2\,^3P_0$-Hg-Atome leicht möglich; ihrem Energieniveau von 4,64 Volt entspricht in „Resonanz" der $5\,S$-Zustand des Natriums. Die Umwandlung von $2\,^3P_1$-Hg in $2\,^3P_0$-Hg ist also mit einer Verlagerung der Resonanzstelle von $7\,S$ nach $5\,S$ verknüpft.

Die Reproduktion Fig. 2b (bzw. 3b) zeigt dieses Verhalten. Es wurde im Versuch 0,97 (bzw. 0,83) mm N_2 dem Resonanzgefäß zugesetzt, das dieselbe Konzentration an Hg und Na wie in den Versuchen 2a und 3a beibehielt. Das Termschema des Natriums läßt es als geeigneten Indikator zur Unterscheidung der beiden Anregungszustände des Hg erscheinen. Die Wirkung einiger Gase auf diese Umlagerung wurde so festgestellt**.

Eine Mitwirkung des höheren metastabilen $2\,^3P_2$-Zustandes des Hg ist bei unseren Versuchen nicht zu bemerken. Dies erklärt sich durch die energetische Lage dieses Terms, der mit 5,43 Volt beträchtlich (0,57 Volt) den durch Einstrahlung erregten übertrifft, so daß er nur äußerst selten durch Stöße (erster Art) erreichbar ist. Er würde bei Abgabe seiner Energie an Na-Atome diese ionisieren können, da die Seriengrenze des Na ($41\,448\,\mathrm{cm}^{-1} = 5{,}12$ Volt) niedriger gelegen ist.

Chemilumineszenz. Die Chemilumineszenz von Gasreaktionen ähnelt in mancher Beziehung der sensibilisierten Fluoreszenz, da bei beiden Vorgängen gleiche Elementarprozesse wirksam sind. Energiereiche Teilchen vollziehen im Stoß eine quantenhafte Energieübertragung an strahlungsfähige Atome bzw. Moleküle. Noch vor der Entdeckung der sensibilisierten Fluoreszenz wurde das D-Linienleuchten der Gasreaktion von Natrium mit Chlor von Haber und Zisch** in diesem Sinne gedeutet. Während bei der Fluoreszenz fast immer Atome primär angeregt werden, sind bei der Chemilumineszenz von Gasreaktionen die primären energiereichen Teilchen Moleküle, und die angeregten sind Atome oder auch Moleküle (z. B. HgCl***, HgBr, HgJ, Hg, C—C, CN, CuCl****, Li, K, Rb†, Na_2, NaBr††, CuCl, CuBr†††, $SnCl_2$††††).

---

* H. Klumb und Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **52**, 610, 1928. Dort weitere Literatur angegeben.

** H. Beutler, Phys. ZS., l. c.

*** F. Haber und W. Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922.

**** H. Fränz und H. Kallmann, ebenda **34**, 924, 1925.

† K. Ljalikow und A. Terenin, ebenda **40**, 107, 1926.

†† H. Beutler, St. v. Bogdandy und M. Polanyi, Naturw. **14**, 164, 1925.

††† V. Kondratjew, ZS. f. Phys. **48**, 310, 1928.

†††† M. Polanyi und G. Schay, ebenda **47**, 814, 1927.

Anregung von Atomen durch Stoß. Die Intensität der sensibilisierten Fluoreszenz ist durch eine einfache Umformung der Formel von Stern und Volmer berechenbar, da diese Emission durch eine Schwächung der Resonanzfluoreszenz kompensiert wird. Aus der Formel $\frac{J}{J_0} = \frac{1}{1+bp}$*, worin b den spezifischen Faktor des auslöschenden Gases bedeutet, so daß $b = \frac{1}{p_H}$ (p_H = Druck der Auslöschung auf die Hälfte) wird, erhält man

$$F = c.(J_0 - J) = J_0 \frac{bp}{1+bp} \cdot c$$

als Intensität der sensibilisierten Fluoreszenz. Diese ist also proportional der Einstrahlung und vom Druck der aufnehmenden Atome derart abhängig, daß bei kleinem p ($b.p \ll 1$) der Wert $\frac{F}{J_0}$ diesem proportional ansteigt, bei größerem p ein Umbiegen zum Grenzwert $\frac{F}{J_0} \to c$ erfolgt. Dieser dürfte nicht erreichbar sein, weil eine Rückwirkung der sekundär angeregten Teilchen auf die erste Art eintritt (bei unserem Beispiel vom 7 S-Na auf $1\,^1S_0$-Hg).

Dabei gibt der Faktor c die Beziehung der emittierten Strahlung zur eingestrahlten an; es muß auf gleiche Anzahl Quanten gemäß der $h.\nu$-Berechnung bezogen werden. Der Wert c kann optimal 1 erreichen.

Der Faktor b ist ein Ausdruck für die wirksame „Stoßzahl" während des angeregten Zustands; er hängt also von dessen Lebensdauer und dem „Wirkungsquerschnitt" als Funktion der Energieresonanz ab.

Für die Beschreibung der Chemilumineszenz hochverdünnter Flammen tritt in die Formel statt F die ausgesandte Lichtmenge L ein; der eingestrahlten Lichtmenge J_0 entspricht die durch chemischen Umsatz U erzeugte Zahl angeregter Teilchen, so daß die „Lichtausbeute" die Form annimmt:

$$\varrho = \frac{L}{U} = \frac{bp}{1+bp} \cdot c.f(U).$$

Dabei trägt der Faktor $f(U)$ dem Umstand Rechnung, daß beim Ablauf der Reaktion in äquivalenter (p', p'') Menge Nebenprodukte entstehen, die durch Stöße den angeregten Teilchen Energie entziehen. In Näherung ist $f(U)$ als Produkt $\left(\frac{b'p'}{1+b'p'}\right) \cdot \left(\frac{b''p''}{1+b''p''}\right) \cdots$ entwickelbar und bewirkt, daß der Grenzwert nicht erreichbar ist, da stets $f(U) < 1$ bleiben muß.

* O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

Während die Verweilzeiten der durch Einstrahlung angeregten Teilchen bei 10^{-7} bis 10^{-9} sec liegen, sind die aus chemischen Reaktionen (z. B. $Na + HgCl = Hg + NaCl^*$) stammenden naszenten Moleküle $NaCl^*$ sehr langlebig, wie aus der quantitativen Schätzung der Zahl ihrer Stöße aufeinander folgt†. Dies steht in Übereinstimmung damit, daß $NaCl^*$ bei der Abgabe von einzelnen Oszillationsquanten (deren Größe wir nach Born und Heisenberg†† (19,5 μ für $0 \rightarrow 1$) in jenem Gebiet auf etwa 40 μ schätzen) nach der klassischen Formel

$$\tau = \frac{3}{8\pi^2} \cdot \frac{c \cdot m \cdot \lambda^2}{e^2}$$

eine Lebensdauer von etwa 10^{-3} sec für jeden Oszillationsterm ergibt†††. Damit wird der Faktor b für die Energieübertragung beim Stoß sehr große Werte annehmen können, ohne daß eine gute Energieresonanz vorzuliegen braucht. Eine Bestätigung erblicken wir dafür in den Versuchen von M. Polanyi und G. Schay†††† über die Auslöschung des D-Linien-Leuchtens durch Stickstoffzusatz. Bereits ein N_2-Druck von 2 bis $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm bewirkt die „Halbwertsschwächung". Die Tatsache, daß der Wirkungsquerschnitt für Na noch etwa 4 bis 5mal größer ist, kann man nach Kallmann und London mit dem Dipolmoment des entstehenden $2P$-Terms des Na gegenüber dem momentfreien Übergang des Stickstoffs bei der Energieaufnahme erklären. In welcher Form die Energie in den naszenten Molekülen vorhanden ist, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen, da Anregungssysteme von Alkalihalogeniden, die bis jetzt stets die energiereichen Zwischenprodukte bildeten, noch nicht bekannt sind. Hasche, Polanyi und Vogt nehmen an, daß die Energie in Form von Kernoszillationen aufgespeichert ist.

Der inverse Prozeß, also die Abgabe der Elektronenanregungsenergie eines Atoms an ein Molekül unter Anregung einer großen Anzahl (20 und 21) Schwingungsquanten verläuft mit großer Ausbeute bei der Auslöschung der Hg-Resonanzfluoreszenz durch CO, wie demnächst ausführlich dargelegt wird. Damit wird auch die Anregungsart des Na durch $NaCl^*$ gestützt.

Anregung von Molekülen durch Stoß. An der Umsetzung von Hg mit Cl_2 in Stickstoff von Atmosphärendruck wurde von Haber und Zisch und von Fränz und Kallmann ein Bandenspektrum beob-

† H. Beutler und B. Josephy, ZS. f. phys. Chem., l. c.
†† M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 408, 1924.
††† R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, ZS. f. Phys. **41**, 583, 1927.
†††† M. Polanyi, G. Schay, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 30, 1928.

achtet, das der Aufnahme der Reaktionsenergie durch Moleküle (HgCl) entspricht. Bei Reaktionen im Vakuum („hochverdünnten Flammen") zeigte sich bei Na und Br_2 früher schon* ein Bandensystem, dem wir bei $K + Cl_2$, $K + Br_2$, $K + J_2$, $Na + J_2$ anders gelegene ähnlicher Struktur anfügen können.

Diese Banden zeigen den gleichen Bau wie die von Sommermeyer** in Absorption bei KJ, NaJ, KBr beobachteten. Kürzlich haben Butkov und Terenin*** an TlJ ein Bandensystem analysiert; das Verhältnis der Schwingungsterme zu einem Elektronensprung in der Nähe der Dissoziationsgrenze scheint den von uns beobachteten Banden durchaus analog zu sein. Der Anregungsmechanismus unserer Banden ist aber wahrscheinlich nicht in einem Stoßprozeß zu sehen, weshalb sie hier nur erwähnt sein mögen.

Ferner wurden stets bei Auftreten einer intensiven *D*-Linie in der Chemilumineszenz Na_2-Banden gefunden, dasselbe System, das R. W. Wood und H. Galt**** gemessen haben. Als Energiequelle für die Anregung sind Stöße energiereicher Teilchen anzusehen.

Daß nun bei den verschiedenen Reaktionen $Na + Cl_2$, Br_2, J_2, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 jedesmal Reaktionsprodukte mit der gleichen Energie auftreten, um die verhältnismäßig selektive Na_2-Bande in stets der gleichen Weise anzuregen, ist eine zu vage Annahme, so daß wir die Anregung bei den verschiedenen Reaktionen stets gleichen Trägern einer gleichen Energie zuschreiben möchten. Die einzige gemeinsame Komponente in den untersuchten Reaktionen ist das Na, dessen $2\,P$-Term in einer ausreichenden Konzentration angeregt sein dürfte. H. Schüler† hat in Versuchen an der Hohlkathode die gleichen Banden aufgefunden und die Hypothese aufgestellt, daß sie dort durch Stoß von $2\,^2P_n$-Na-Atomen auf Na_2-Moleküle entstehen. Diese Annahme erklärt unseren Befund; damit würde die Energie aus der Reaktion erst durch „Zwischenstöße" in sekundärem Prozeß die Na_2-Banden erzeugen††.

Intensitätsverteilung im Na-Spektrum. Um die Aufklärung des Mechanismus der zugrunde liegenden chemischen Reaktionen zu fördern,

---

* H. Beutler, St. v. Bogdandy, M. Polanyi, Naturw. **14**, 164, 1926.
** K. Sommermeyer, Naturw. **16**, 653, 1928.
*** K. Butkov und A. Terenin, ZS. f. Phys. **49**, 865, 1928.
**** R. W. Wood und H. Galt, Astrophys. Journ. **33**, 72, 1911.
† H. Schüler, ZS. f. Phys. **43**, 474, 1927.
†† Anmerkung bei der Korrektur: F. W. Loomis und S. W. Nile jr. (Phys. Rev. **32**, 873, 1928) zeigen soeben an einer eingehenden Analyse dieser Na_2-Banden, daß sie sowohl als Fluoreszenz nach Absorption des *D*-Lichtes als auch durch Stöße zweiter Art von Na-2 *P*-Atomen angeregt werden.

wurden im Anschluß an die Arbeit von H. Beutler und M. Polanyi (Naturw. **14**, 164, 1926) quantitative Messungen der Spektrallinien in der Chemilumineszenz eingeleitet*. Die Reaktionen des Na mit Cl_2, Br_2, J_2, $HgCl_2$, $HgBr_2$ wurden hinter Stufenfilter im Spektrographen aufgenommen**. Die D-Linie mußte selektiv abgeschwächt werden, um ihre Schwärzung mit den anderen Linien vergleichbar zu halten. Dies wurde durch ein geeichtes Filter direkt vor der Platte im Strahlengang der D-Linie bewirkt, das 0,24 % Durchlässigkeit besaß.

Eine Schwierigkeit bereiten die in diesem Gebiet erscheinenden Na_2-Banden, die hinter dem Filter (Nähe der D-Linie) verschwinden, dagegen für die $4D \rightarrow 2P$(5685)-Linie einen beträchtlichen Schleier-Untergrund (infolge der zur Photometrie erforderlichen weiten Spaltöffnung) ergeben. Bei der Berechnung der Emissionsintensitäten mußten die Schleierverschiedenheiten berücksichtigt werden. Dies geschah durch Bezug auf die absoluten Werte der Schwärzungen*** nach der Methode von Dorgelo**** für verschiedene Spektralbereiche.

Um die Reihe der Reaktionen $Na + Cl_2$, $Na + Br_2$, $Na + J_2$ miteinander zu vergleichen, mußte das Intensitätsverhältnis der Linien $2P \rightarrow 1S$ zu $4D \rightarrow 2P$ gewählt werden, da nur diese beiden in den letzteren Reaktionen noch eine meßbare Intensität besitzen. Dabei wurde der Umsatz bei $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/sec gehalten und stets bei gleichen Rohrdimensionen und gleichem Na-Überschuß gearbeitet, um die Selbstabsorption der D-Linien konstant zu halten. Es ergaben sich als Mittelwerte einer Versuchsreihe die in Tabelle 3 aufgeführten Zahlen.

Tabelle 3. Intensitätsverhältnis der Linien $4D \rightarrow 2P$ zu den D-Linien in verschiedenen Reaktionen.

Reaktion	Intensitätsverhältnis	Energie der naszenten Teilchen
$Na + Cl_2$	1 : 1500	70 kcal
$Na + Br_2$	1 : 4600	63 „
$Na + J_2$	1 : 2600	46 „
$Na + HgCl_2$	1 : 1800	56 „
$Na + HgBr_2$	1 : 1700	54 „

* Wir danken Herrn Prof. Polanyi bestens für die Anregung, nach thermisch-statistischen Gesichtspunkten diese Spektren zu behandeln.

** Ausführliche Darstellung findet sich bei B. Josephy, Dissertation Techn. Hochschule Berlin, 1928.

*** H. Beutler, ZS. f. Instrkde. **47**, 61, 1927. Auch an dieser Stelle sei Herrn Prof. Dr. R. O. Herzog für die Erlaubnis gedankt, am Komparator des Kaiser Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie arbeiten zu dürfen.

**** H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1927.

Mit wachsendem Umsatz treten die D-Linien stark zurück; bei $Na + Cl_2$ ergab die Steigerung auf das 5fache eine Schwächung der D-Linien im Verhältnis zu $4\,D \rightarrow 2\,P$ auf $^1/_8$ (200 : 1). Eine einfache Abhängigkeit der Intensität der Linien gemäß ihrer Anregungsspannung von der Energie der Elementarprozesse ist nicht erkenntlich, vermutlich bestehen Erscheinungen von Energieresonanz und überlagern sich der thermisch-statistischen Anregungsfunktion. Besonders auffallend ist die Intensitätsverteilung im Verlauf der Nebenserien. Bei der Reaktion von Na mit Cl_2 fallen die Intensitäten monoton zu den höheren Gliedern ab, wie es in Übereinstimmung mit dem Anwachsen der zur Anregung der Ausgangsterme erforderlichen Energie steht. Dagegen zeigt sich bei $Na + HgCl_2$ ein abweichendes Verhalten. In der Fig. 5 sind die Aufnahmen von Na mit Cl_2 (a) und mit $HgCl_2$ (b) wiedergegeben, wie sie zur Photometrierung dienten. Die Tabelle 4 gibt das Resultat der Intensitätsmessung an der Reaktion $Na + HgCl_2$. In der ersten Spalte sind die Ausgangsterme angegeben, in der zweiten die aus der Plattenschwärzung abgeleiteten Intensitäten. Die Beziehung auf die emittierten Quanten und die statistischen Gewichte analog oben S. 754 ist in Spalte 3 durchgeführt. Die graphische Darstellung Fig. 6 zeigt die Werte der Spalte 3 als Ordinaten; auf der Abszisse sind die Terme nach Maßzahl ihrer Anregungsenergie abgetragen. Außer einem allgemeinen Abfall der Intensität nach höheren Energien zu prägen sich sehr deutlich zwei Maxima aus, die bei $5\,S$ und $7\,S$ gelegen sind. Es ist damit eine Besonderheit in den

Fig. 5. Chemilumineszenz im Glasspektrograph hinter Stufenfilter.
a) Reaktion $Na + Cl_2$.
b) Reaktion $Na + HgCl_2$.

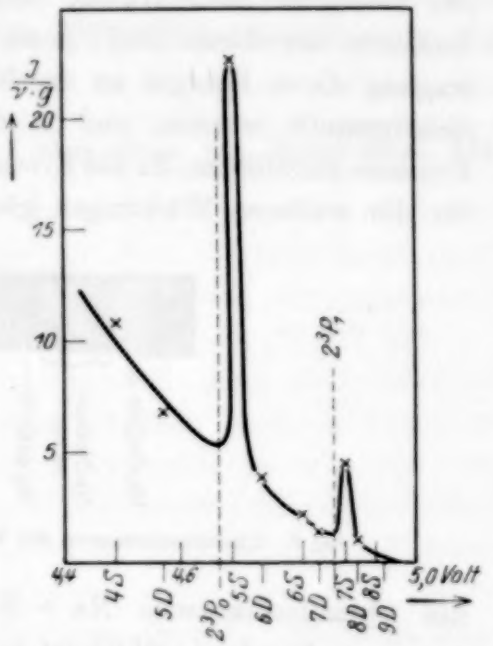


Fig. 6. Intensitätsverteilung auf die S- und D-Terme in der Anregung des Na bei der Reaktion $Na + HgCl_2$ (nach Spalte 3 der Tabelle 4).

Anregungsbedingungen aufzusuchen, die nicht durch thermisch-statistische Energieverteilung erklärbar ist.

Tabelle 4.
Intensitäten der Nebenserienglieder bei der Reaktion $Na + HgCl_2$.

Ausgangsterm	Intensität gemessen	Intensität $\frac{}{\nu \cdot g}$
4 *S*	2,1	10,8
5 *D*	6,8	6,7
5 *S*	4,8	22,8
6 *D*	4,0	3,7
6 *S*	0,46	2,1
7 *D*	1,6	1,4
7 *S*	1,0	4,4
8 *D*	1,2	1,05

Zwischenwirkung von Stößen. Der bedeutend verstärkte Term 5 *S* bedarf zu seiner Anregung der Energie von 4,687 Volt, 7 *S* der von 4,880 Volt. Die niedrigsten Anregungszustände des Quecksilbers liegen bei 4,642 und 4,860 Volt. Das Vorhandensein von Quecksilber, das aus der Reaktion $Na + HgCl_2$ entsteht, im $2\,^3P_1$-Zustand gibt sich durch Emission der Linie 2537 Å zu erkennen. Der Mechanismus der Übertragung dieser Energie an das Natrium ist oben in Strahlungsversuchen sichergestellt worden, und in der Chemilumineszenz werden dieselben Prozesse stattfinden, da die Erzeugungsart der $2\,^3P_1$- (bzw. $2\,^3P_0$-)Zustände für die weiteren Wirkungen gleichgültig sein dürfte. In der Fig. 7 ist

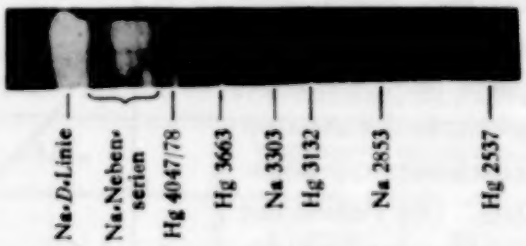


Fig. 7. Chemilumineszenz der Reaktion $Na + HgCl_2$ (Quarzspektrograph).

die Chemilumineszenz $Na + HgCl_2$ im Quarzspektrographen wiedergegeben. Die Linie 2537 ist in Emission deutlich sichtbar. In Analogie zu den Versuchen über Fluoreszenz (Aufnahmen Fig. 3a und b) ist auch hier eine Emission der höheren Glieder der Hauptserie des Na zu beobachten, die bei der Reaktion $Na + Cl_2$ fehlen.

Die sehr auffallende Erscheinung, daß die Emission bei der Reaktion $HgCl_2 + Na$ (56 kcal) einer höheren Anregungsenergie entspricht als bei $Cl_2 + Na$ (70 kcal), obgleich die Reaktionsenergien der Elementarprozesse

den umgekehrten Verlauf zeigen, wird also durch Zwischenwirkung der Anregungszustände des Quecksilbers erklärt, die eine beträchtliche Größenordnung erreicht.

Das Quecksilber seinerseits wird angeregt (112 Kcal) durch Aufnahme der Energie zweier naszenter NaCl* Teilchen (2×57 Kcal) im Dreierstoß, ein Prozeß, dessen Ausbeute infolge der annähernden Gleichheit der Energie große Werte erreichen dürfte*.

Die anderen im ultravioletten Gebiet aufgetretenen Linien (Fig. 7) gehören dem Quecksilber an. Die hohen Terme entstehen durch Stoß zweier metastabiler Hg-Atome aufeinander, indem die Energie des einen Atoms auf Kosten des anderen wächst*. Dieser Vorgang wurde auch bei der Anregung von Hg durch 2537-Strahlung nachgewiesen, wenn Stickstoff eine genügende Konzentration von $2\,^3P_0$-Hg erzeugt.

Herrn Geheimrat Haber sei auch an dieser Stelle für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit bestens gedankt. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankt der eine von uns für die Gewährung eines Stipendiums. Die Zeiß-Ikon A.-G. unterstützte unsere Arbeiten durch Überlassung ihres hochempfindlichen Vox-Filmmaterials, wofür ihr bestens gedankt wird.

* H. Beutler und B. Josephy, ZS. f. phys. Chem. (A), Haber-Band, **139**, 482, 1928.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie an der Hamburgischen Universität. Nr. 10.)

Intensitätsmessungen an Molekularstrahlen von Gasen*.

Von **F. Knauer** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928.)

Ausarbeitung einer Methode zur Messung der Intensität von Molekularstrahlen aus leichten Gasen. Der Strahl trifft auf die Öffnung eines im übrigen geschlossenen Gefäßes und erzeugt darin einen Druck, dessen Größe mit Hilfe eines Hitzdrahtmanometers gemessen wird. Erreichte Genauigkeit bis zu 1 Prom. Direkte Bestimmung der freien Weglänge von Wasserstoffmolekülen.

Einleitung. Der Nachweis der Molekularstrahlen erfolgte bisher meistens durch Niederschlagen des Strahles auf einer gekühlten Auffangefläche. Diese Methode erlaubt nur eine sehr ungefähre Bestimmung der Intensität, d. h. der Anzahl der pro Sekunde auf das Quadratzentimeter auftreffenden Moleküle. Die Ausarbeitung von Methoden für genauere Intensitätsmessungen ist für die quantitative Behandlung fast aller Probleme und damit für die Weiterentwicklung der Molekularstrahlmethode überhaupt von größter Wichtigkeit. Einige Vorschläge hierfür sind in U. z. M. Nr. 1** gemacht worden. Wir haben speziell eine Methode für leichte Gase ausgearbeitet, weil für diese Gase die de Broglie-Wellenlänge am größten ist und die Methode zunächst auf das Problem der Wellennatur der Materie angewandt werden sollte.

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß der Molekularstrahl auf den Spalt eines im übrigen geschlossenen Gefäßes fällt. Dadurch steigt der Druck in dem Gefäß so lange, bis ebensoviel Gas durch den Spalt ausströmt, wie der Molekularstrahl hineinbringt (l. c. S. 759). Die pro Sekunde ausströmende Menge wird umso kleiner, der Enddruck umso größer, je größer der Strömungswiderstand des Spaltes ist. Durch kanalförmige Ausbildung desselben gelang es, den Enddruck zu vervielfachen (etwa zehnmal). Dieser Druck wurde mit einem Hitzdrahtmanometer nach Pirani gemessen, das wir für unsere Zwecke besonders ausgebildet hatten.

---

* Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits im September 1927 von dem einen von uns (Stern) auf dem internationalen Physikerkongreß in Como vorgetragen.

** ZS. f. Phys. **39**, 751, 1926.

Die Methode ist von Johnson* auf Hg angewendet worden, der den Druck mit einem Ionisationsmanometer maß. Unabhängig von ihm ist die Methode in der gleichen Form hier in Hamburg von dem einen von uns (Knauer) ausprobiert. Sie wurde nicht weiter verfolgt, weil sie für leichte Gase ungeeignet und im allgemeinen zu unbequem ist.

Die Ergebnisse von Johnson scheinen uns nicht einwandfrei zu sein.

Er findet im Auffänger sehr viel kleinere Drucke, als er unter der Annahme molekularer Strömung am Ofenspalt aus den geometrischen Abmessungen berechnet. Er schiebt das auf starke Adsorption des Hg an den Wänden des Auffangegefäßes. Das stimmt nicht mit den oben erwähnten, hier ausgeführten orientierenden Versuchen überein, bei denen unter ähnlichen Verhältnissen der Druck zwar ebenfalls zu klein, aber etwa nur halb so groß wie berechnet, gefunden wurde, während Johnson $\sim 1/20$ gefunden hat. Andererseits hat Johnson so hohe Ofendrucke verwendet, daß die mittlere freie Weglänge sehr viel kleiner als die Breite des Ofenspalts war, so daß er sicher keine einwandfreien Strahlen hatte, wofür auch die starke Verbreiterung seiner Striche bei höheren Drucken spricht. Daher ist seine Berechnung der im Auffänger zu erwartenden Drucke nicht zutreffend und liefert wahrscheinlich viel zu hohe Werte.

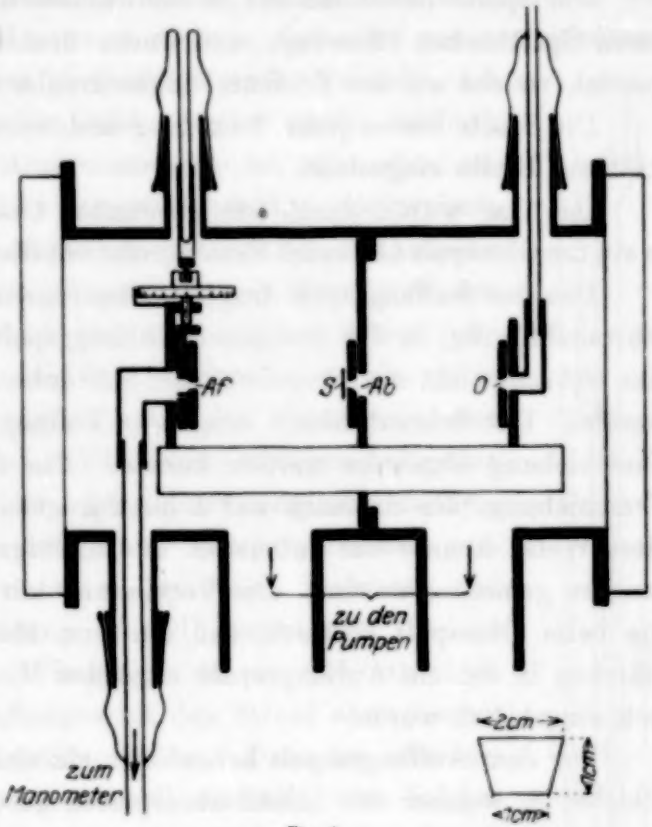


Fig. 1.

Die Apparatur. Der Apparat war im allgemeinen nach dem Muster der in den früheren Mitteilungen beschriebenen Apparate konstruiert, wobei besonderer Wert auf möglichst schmale und intensive Strahlen gelegt wurde.

Einige Abweichungen ergeben sich, weil es sich um Molekularstrahlen aus schwer kondensierbaren Gasen handelte. Der Apparat bestand im wesentlichen aus drei Spalten (siehe schematische Fig. 1), dem Ofenspalt O, aus dem das Gas ausströmte, dem Abbildespalt Ab, der den Strahl ausblendete, und dem Auffangespalt Af, durch den der Strahl in das mit einem Manometer verbundene Auffängergefäß tritt. Die drei

* Phys. Rev. **31**, 103, 1928.

Spalte saßen auf einer Schiene, ähnlich einer optischen Bank. Das Ganze befand sich in einem durch Glasplatten abgeschlossenen Messigrohr, das durch kräftige Pumpen evakuiert wurde und an dem Durchführungen angebracht waren: 1. für die Zuleitung des Gases zum Ofenspalt; 2. für die Verbindung zwischen Auffängerspalt und Manometer; 3. für einen Schliff, durch den der Auffängerspalt mit Hilfe eines Schraubenziehers verschoben werden konnte, 4. in der Figur nicht gezeichnete Zuführungen zum Mac Leod.

Die Spalte bestanden aus in Schwalbenschwanzführungen verschiebbaren Spaltbacken (Messing), und waren drehbar in Messingstücken eingesetzt, welche auf der Schiene festgeschraubt waren.

Die Spalte waren jeder 1 cm lang und waren meistens auf 0,01 oder 0,02 mm Breite eingestellt.

Das Gas wurde durch ein elastisches Glasröhrchen zugeführt, das in ein am Ofenspalt sitzendes Messingrohr mit Siegellack eingekittet wurde.

Das den Auffangespalt tragende Messingstück besaß eine Schwalbenschwanzführung, in der der ganze Auffangespalt parallel mit sich durch eine Schraube und den obenerwähnten Schraubenzieher verschoben werden konnte. Der Schraubenkopf trug eine Teilung, an der der Betrag der Verschiebung abgelesen werden konnte. Ein Skalenteil entsprach 10 μ Verschiebung, die demnach auf 1 bis 2 μ genau bestimmbar war. Auf diese Weise konnte die Intensität an beliebigen Stellen im Strahl und daneben gemessen werden. Die Verbindung mit dem Manometer erfolgte wie beim Ofenspalt dadurch, daß ein zum Manometer führendes Glasröhrchen in ein am Auffangespalt sitzendes Messingröhrchen mit Siegellack eingekittet wurde.

Vor dem Auffängerspalt befand sich ein elektromagnetisch betätigter Schieber S, welcher den Strahl abzusperren gestattete.

Die Schiene aus Nickelstahl, welche die Spalte trug, hatte den aus der Fig. 1 (rechts unten) ersichtlichen Querschnitt. Die obere Fläche war bis auf weniger als $^1/_{1000}$ mm eben geschliffen. Die Spalten wurden relativ zu dieser Fläche durch einen auf der Ebene gut aufsitzenden Reiter justiert, der an jeden Spalt herangeschoben werden konnte. Unter dem Mikroskop konnten die Spalte zu der Schneide am Reiter bis auf einige μ genau parallel gestellt werden. Eine Kontrolle der Justierung bot die Ausmessung der Breite und Intensität des Molekularstrahls.

Die Schiene mit den Spalten wurde mit Hilfe des scheibenförmig ausgebildeten Messingstückes, welches den Abbildespalt trägt, an einem vorspringenden Ring des Gehäuses mit Schrauben gehalten. Dadurch wurde gleichzeitig das Gehäuse in zwei Teile unterteilt, den Ofenraum

und den Strahlraum, die gesondert durch große Stahlpumpen von Leybold mit aufgesetzten Quecksilberfallen evakuiert wurden.

Manometer. Der wichtigste Teil der Apparatur ist das mit dem Auffänger verbundene Manometer, das den vom Strahl erzeugten Druck mißt. Da dieser Druck sehr klein ist ($\sim 10^{-5}$), muß man die Drucke auf mindestens 10^{-8} mm genau messen können, wenn man die Intensität auf $^1/_{1000}$ genau haben will.

Um Drucke dieser Größe zu messen, würde man zunächst an das absolute Manometer von Knudsen denken, das aber aus verschiedenen Gründen ungeeignet schien (es benötigt großes Volumen, ist ungeeignet zur Kompensation, siehe weiter unten, und zu kompliziert). Das Ionisationsmanometer ist, wie oben erwähnt, für leichte Gase nicht besonders günstig. Bei weitem das einfachste und bequemste Manometer ist das Piranische Hitzdrahtmanometer, dessen Empfindlichkeit aber nach den Angaben der Literatur nicht ganz auszureichen schien. Es ist uns jedoch gelungen, die Empfindlichkeit durch einige Verbesserungen so zu erhöhen, daß die oben genannten Forderungen erfüllt wurden. Die Verbesserungen bestanden im wesentlichen in der Verwendung eines möglichst dünnen, flachgewalzten Drahtes und eines Temperaturbades von flüssiger Luft. Es war dabei ein günstiger Umstand, daß es uns nur auf die Messung schnell eintretender kleiner Druckänderungen ankam. Wir gingen so vor, daß wir durch den Schieber vor dem Auffangespalt den Strahl abwechselnd absperrten und wieder eintreten ließen. Dazu ist erforderlich, daß der Enddruck sich schnell einstellt, was bei gegebenem Spalt hauptsächlich von dem Volumen des Manometers abhängt. Bei unseren Versuchen war der Enddruck im allgemeinen in $^1/_4$ Min. bis auf einige Prozent erreicht.

Fig. 2.

Im folgenden sollen die Empfindlichkeit, Einstelldauer und Meßanordnung näher besprochen werden.

Die Konstruktion des Manometers ist aus der maßstäblichen Fig. 2 zu ersehen. Der Manometerdraht war Nickelhaardraht von 15 μ Durchmesser von Hartmann und Braun, der auf etwa 50 μ Breite und 4 μ Dicke ausgewalzt war. Das Volumen des Manometers wurde möglichst klein gemacht (etwa 20 ccm), damit der durch den Strahl erzeugte Enddruck möglichst rasch erreicht wurde.

Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeit des Manometers ist offenbar um so größer, je mehr die durch das Gas abgeleitete Wärme gegenüber dem Wärmeverlust durch Ableitung an den Enden des Drahtes und durch Strahlung ausmacht. Um die Wärmeableitung an den Enden klein zu halten, muß man den Draht lang machen und ihm kleinen Querschnitt geben. Dadurch, daß man bei gegebenem Querschnitt die Oberfläche möglichst groß macht, d. h. den Draht als Band ausbildet, begünstigt man die Wärmeabgabe durch das Gas, gleichzeitig aber auch die durch Strahlung. Diese letztere kann man, da sie mit der vierten Potenz der Temperatur geht, durch Erniedrigung der Drahttemperatur stark herabdrücken. Schließlich muß man die Temperatur der Manometerwand möglichst niedrig machen, da die durch das Gas abgeleitete Wärmemenge proportional der Temperaturdifferenz zwischen Draht und Umgebung ist.

Man kann die Empfindlichkeit sehr stark erhöhen, wenn man mit schwachem Strome (niedriger Drahttemperatur) arbeitet. Die folgende Tabelle 1 zeigt (für ein verhältnismäßig unempfindliches Manometer) die

Tabelle 1.

Volt	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}$ cm	$\frac{1}{w_0}\frac{\Delta w}{\Delta p}$ %
0,2	5,32	23,2
0.4	6,22	18
0,6	6,5	13,7
1,0	4,4	11,1
2,0	3,5	7,2

Änderung von Meßempfindlichkeit und Widerstand als Funktion der Stromstärke, bzw. der an dem Manometerdraht liegenden Spannung. In der Tabelle steht in der ersten Spalte diese Spannung in Volt, in der zweiten der Galvanometerausschlag in Zentimeter pro 10^{-6} mm Druckänderung $\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}$, in der dritten die relative Widerstandsänderung pro 10^{-3} mm $\frac{1}{w_0}\frac{dw}{dp}$. Da der Heizstrom gleichzeitig als Meßstrom dient, nimmt die Meßgenauigkeit proportional mit der Stromstärke ab.

Die beste Empfindlichkeit hatten wir etwa bei 0,6 Volt am Manometer. Trotzdem haben wir mit etwa 1 Volt gearbeitet, weil die Trägheit des Manometers (d. h. die Zeit bis zur Einstellung der Endtemperatur) mit abnehmender Stromstärke wächst und bei 1 Volt bereits mehrere Sekunden ist.

Eine genauere Theorie des Manometers soll in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden.

Einstellung des Enddruckes. Die Größe des Enddruckes ist proportional der Intensität J des Strahles, d. h. der Anzahl der pro Sekunde auf 1 qcm auftreffenden Mole — unabhängig von der Fläche f des Spaltes und von dem Volumen V des Manometers — und proportional $\varkappa$, wobei $\varkappa$ das Verhältnis der Strömungswiderstände des wirklichen und eines „idealen" Spaltes ist, $\varkappa = \frac{W_k}{W_{sp}}$. Unter „idealem" Spalt ist dabei ein Loch mit dem Flächeninhalt f in einer dünnen Wand verstanden. Aus Fig. 3 ist der Querschnitt des von uns verwendeten Spaltes zu ersehen:

Fig. 3.

$l_0 = 2$ mm Dicke der Spaltbacken,

$a_k = 0{,}04$ bzw. $0{,}05$ mm Spaltbreite am hinteren Ende.

Den Zahlenwert von $\varkappa$ haben wir experimentell bestimmt. Wir haben dazu den Spalt mit einem großen Volumen verbunden und durch den Spalt ausgepumpt. Aus der zeitlichen Abnahme des Druckes ergeben sich Werte für $\varkappa$ von etwa 10 bzw. 7 bei 0,01 mm bzw. 0,02 mm Spaltbreite.

Der Druck p im Manometer errechnet sich auf folgende einfache Weise. Ist ν die Zahl Mole im Volumen V des Manometers, so ist

$$p = \nu \frac{RT}{V},$$

also die Änderung des Druckes pro Sekunde

$$\frac{dp}{dt} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{d\nu}{dt}.$$

Nun ist $\frac{d\nu}{dt}$ gleich der pro Sekunde einströmenden Anzahl Mole, $J.f$ weniger der pro Sekunde ausströmenden Anzahl Mole

$$\frac{p.f}{\varkappa \sqrt{2\pi MRT}}.$$

M = Molekulargewicht, R = universelle Gaskonstante, T = absolute Temperatur.

Also ist

$$\frac{dp}{dt} = \frac{RT}{V} f \left(J - \frac{p}{\varkappa . \sqrt{2\pi MRT}} \right)$$

Der Enddruck p_∞ ist bestimmt durch

$$\frac{dp}{dt} = 0,$$

d. h.

$$p_\infty = J\varkappa . \sqrt{2\pi MRT}.$$

Der Druck als Funktion der Zeit ergibt sich zu

$$p = p_\infty (1 - e^{-bt}),$$

wobei

$$b = \frac{f}{\varkappa V}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

ist. Hierbei ist für alle Teile des Auffängers die gleiche Temperatur T vorausgesetzt.

In Wirklichkeit hatte bei unseren Versuchen der Spalt und die Leitung zum Manometer Zimmertemperatur, während das Manometer selbst, das zahlenmäßig den größten Anteil an V hatte, die Temperatur T' der flüssigen Luft hatte.

Der eben berechnete Druck ist der Druck, der sich unmittelbar hinter dem Spalt einstellt, der Druck im Manometer ist nach Knudsen nur $\sqrt{\frac{T'}{T}}$ mal so groß, die Gasdichte im Manometer wird aber $\sqrt{\frac{T}{T'}}$ mal so groß. Bei der Berechnung von p als Funktion der Zeit ist also der Teil von V, der auf das Manometer entfällt, mit $\sqrt{\frac{T}{T'}}$ zu multiplizieren.

Zahlenbeispiel. Um die Größenordnung der erreichbaren Drucke und Einstellzeiten abzuschätzen, sei folgendes Zahlenbeispiel durchgerechnet. Die Intensität J in der Entfernung r vom Ofenspalt findet man nach der ersten Arbeit (U. z. M. Nr. 1, l. c.) folgendermaßen. Es ist die pro Sekunde zum Ofenspalt mit der Fläche f_0 ausströmende Menge in Molen $\frac{f_0 p_0}{\sqrt{2\pi MRT}}$, wobei p_0 der Druck am Ofenspalt ist. Die Intensität J in der Entfernung r ist also

$$J = \frac{f_0}{\pi r^2}\frac{p_0}{\sqrt{2\pi MRT}}.$$

Andererseits ist

$$p_\infty = J\varkappa\sqrt{2\pi MRT},$$

also

$$p_\infty = p_0 \frac{f_0}{\pi r^2}\varkappa.$$

Bei unseren Versuchen war z. B.

$$r = 8\,\text{cm},$$
$$f_0 = 1 \cdot 10^{-3}\,\text{qcm},$$
$$p_0 = 0{,}5\,\text{mm Hg},$$
$$\varkappa = 10,$$

damit wird

$$p_\infty = 0{,}5\,\frac{10^{-3}}{200}\,10 = 2{,}5\,.\,10^{-5}\,\text{mm Hg}.$$

Die Zeit, nach welcher der Enddruck bis auf 1% erreicht wird, ergibt sich, wenn man in der Formel

$$p = p_\infty\,(1 - e^{-bt}) \text{ den Exponenten } bt = 5$$

setzt.

Dann ist $t = 5/b$, wobei

$$b = \frac{f}{\varkappa V}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

ist. Nun ist in unserem Falle $V = 35$ ccm unter Berücksichtigung des Knudsenfaktors $\sqrt{\frac{T}{T'}}$

$$f = 1\,.\,10^{-3},$$
$$M = 2 \text{ (Wasserstoff)},$$
$$T = 300,$$
$$\varkappa = 10.$$

Also

$$t = \frac{5}{b} = 39\,\text{Sek}.$$

Bis auf 13% wird der Enddruck nach 15 Sek. erreicht.

Diese Einstellzeiten stimmen mit den beobachteten bis auf einige Sekunden überein, d. h. bis auf eine Unsicherheit von derselben Größenordnung wie die bei der Bestimmung von $\varkappa$. Das zeigt zugleich, daß keine merklicke Adsorption von Gasen im Auffänger stattgefunden hat.

Schaltung und Kompensation. Die Widerstandsänderungen wurden in einer Wheatstoneschen Brücke gemessen, deren Zweige aus einem festen und einem veränderlichen Stöpselwiderstand, dem Meßmanometer und einem Kompensationsmanometer bestanden. Das Kompensationsmanometer war möglichst gleich dem Meßmanometer gemacht und stand in Verbindung mit dem Strahlraum. Es erfüllte folgende Zwecke:

1. Kompensation der Temperaturschwankungen des Wärmebades (Dewargefäß mit flüssiger Luft), in dem es sich direkt neben dem Meßmanometer befand.

2. Erhöhung der Empfindlichkeit nach Hale*.

* Dushman, Hochvakuumtechnik, Springer. C. F. Hale, Trans. Am. Elektrochem. Soc. 20, 243, 1911.

3. Kompensation der Druckschwankungen im Strahlraum. Da der Druck im Strahlraum etwa 10^{-5} mm betrug, und — wahrscheinlich infolge ungleichmäßiger Wirksamkeit der Pumpen — um mehrere Prozente schwankte, wäre ohne Kompensation dieser Schwankungen eine genaue Messung des durch den Strahl erzeugten Druckes nicht möglich gewesen. Dadurch, daß das Kompensationsmanometer diese Druckschwankungen mitmachte, wurde tatsächlich nur der vom Strahl erzeugte Zusatzdruck gemessen. Dabei mußte noch folgender Umstand berücksichtigt werden. Der Auffängerspalt hatte einen ziemlich hohen Strömungswiderstand und infolgedessen dauerte es einige Sekunden, bis die Druckschwankung im Strahlraum sich bis in das Meßmanometer fortgepflanzt hatten. Wir haben deshalb in die Leitung vom Strahlraum zum Kompensationsmanometer einen regulierbaren Strömungswiderstand (Hahn mit Rille) eingeschaltet und durch Probieren genau gleich dem Strömungswiderstand des Auffängerspaltes gemacht. Voraussetzung für die Möglichkeit dieser Kompensation ist genau gleiche Empfindlichkeit der Manometer; das traf bei den meisten von uns benutzten Manometern zu. Andernfalls wurde das empfindlichere Manometer durch Vorschalten von Widerstand unempfindlicher gemacht. Trotzdem blieben noch kleine Schwankungen des Galvanometerzeigers übrig, die Druckschwankungen von einigen 10^{-8} mm Hg entsprachen. Ihre Ursache können wir nicht angeben, sie verschwanden, wenn der Apparat vollständig evakuiert war.

Die Widerstandsänderung des Meßmanometers wurde nicht durch Änderung des variablen Widerstandes gemessen, sondern der Ausschlag des Lichtzeigers des Galvanometers direkt abgelesen. Wir gingen dabei so vor, daß wir immer eine Reihe von Beobachtungen hintereinander machten, indem wir alle viertel bzw. halbe Minute abwechselnd den Schieber vor dem Auffangespalt auf- und zumachten, und jedesmal die zugehörige Stellung des Galvanometerzeigers ablasen. Auf diese Weise wurde 1. die oft vorhandene langsame Wanderung des Lichtzeigers eliminiert, und 2. über die oben erwähnten kleinen Schwankungen gemittelt. Bei der Messung der Intensität des direkten Strahles lagen die Schwankungen der Einzelbeobachtungen meist innerhalb der Ablesegenauigkeit von einigen Promille (z. B. 1 mm auf 30 cm). Der Mittelwert war meist mit einer Genauigkeit von 1 Prom. reproduzierbar. Ein Vorteil dieser Methode ist es, daß es leicht ist, Intensitäten von verschiedener Größenordnung zu vergleichen, indem man die Empfindlichkeit des Galvanometers durch Zuschalten von Widerstand ändert.

Der Galvanometerausschlag betrug bei voller Empfindlichkeit etwa 1 mm für 10^{-8} mm Hg Druckänderung. Der direkte Strahl erzeugte (vgl. das oben gegebene Beispiel) im allgemeinen eine Druckänderung von einigen 10^{-5} mm, was einem Ausschlag von einigen Metern entsprochen hätte. Er wurde z. B. mit auf 0,1 verminderter Empfindlichkeit gemessen. Bei voller Empfindlichkeit konnten noch Intensitäten von weniger als $^1/_{1000}$ des direkten Strahles gemessen werden, wenn auch mit entsprechend geringerer Genauigkeit (Mittelwerte auf weniger als 1 mm Ausschlag, d. h. 10^{-8} mm Hg genau).

Eichung des Manometers. Die Eichung des Manometers erfolgte so, daß bei Drucken von einigen 10^{-5} mm die Galvanometerausschläge mit den Angaben eines Mac Leod-Manometers verglichen wurden, wobei innerhalb der nicht sehr großen Meßgenauigkeit Proportionalität zwischen Druck und Ausschlag festgestellt wurde. Die Benutzung der so bestimmten Empfindlichkeit des Manometers für Druckänderungen bis zu 10^{-8} mm herunter bedeutet natürlich eine Extrapolation. Wir haben deshalb die Proportionalität zwischen Intensität des Strahles und Ausschlag noch auf folgendem Wege geprüft. Wir arbeiteten mit breitem Ofen- und Abbildespalt, so daß uns die Intensitätsverteilung im Halbschatten bekannt war (linearer Abfall), und maßen sie dann mit engem Auffängerspalt aus, wobei sich vollständige Übereinstimmung ergab. Auch theoretisch ist bei diesen kleinen Drucken die Proportionalität von Druckänderung und Galvanometerausschlag mit Sicherheit zu erwarten.

Die Bestimmung des Absolutwertes der Intensität des Strahles und ihr Vergleich mit der theoretisch berechneten Intensität konnte nur ziemlich ungenau ausgeführt werden, und zwar aus folgenden Gründen:

Zunächst ist die Messung des Absolutwertes des durch den Strahl erzeugten Druckes mit Unsicherheit von etwa 10% behaftet, weil die Eichung mit dem Mac Leod bei diesen Drucken keine größere Genauigkeit ergibt.

Außerdem muß man, um die Intensität des Strahles theoretisch zu errechnen:

1. Die zum Ofenspalt pro Sekunde ausströmende Gasmenge messen. Dies geschah durch Messung der Druckabnahme in dem großen Vorratsgefäß, aus dem das Gas ausströmte. Die Messung dieser Menge war auf einige Prozent genau.

2. Muß man den $\varkappa$-Faktor des Auffängerspaltes kennen, der, wie S. 771 erwähnt, ebenfalls nur mit etwa 10% Genauigkeit gemessen war.

3. Wird der Strahl auf seinem Wege durch Ofen- und Strahlraum um einen Betrag geschwächt, der von dem Druck und der mittleren freien Weglänge der Moleküle abhängt. Die Drucke wurden mit dem Mac Leod gemessen und die mittlere freie Weglänge nach der weiter unten angegebenen Methode bestimmt, so daß wir den Betrag der Schwächung berechnen konnten. Doch konnte auch hier ein Fehler von etwa 10% vorkommen.

Innerhalb dieser Genauigkeitsgrenzen ($\sim 30\%$) stimmt der gemessene Wert mit dem berechneten überein. Es ist sicher, daß diese Messung des Absolutwertes der Intensität leicht mit bedeutend größerer Genauigkeit ausgeführt werden könnte.

Die Bestimmung der mittleren freien Weglänge erfolgte dadurch, daß die Intensität des Strahles als Funktion des Druckes am Ofenspalt, oder besser als Funktion des Druckes im Ofenraum gemessen wurde. Letzterer Druck ist nämlich — konstante Pumpgeschwindigkeit vorausgesetzt — proportional der zum Ofenspalt ausströmenden Gasmenge, während der Druck am Ofenspalt wegen des Strömungswiderstandes des Ofenspalts selbst schwer direkt meßbar ist. Falls also keine Schwächung des Strahles durch Zusammenstöße stattfände, müßte die Intensität direkt proportional dem Druck im Ofenraum sein. Das ist bei kleinen Drucken der Fall, während bei höheren Drucken die Intensität langsamer zunimmt, ein Maximum durchläuft und bei hohen Drucken mit wachsendem Ofendruck abnimmt. Dieses Verhalten ist bei Schwächung des Strahles durch Zusammenstöße zu erwarten, wie folgende elementare Rechnung zeigt.

Durchläuft der Strahl im Ofenraum, in dem der Druck p und die mittlere freie Weglänge λ sei, die Strecke l zwischen Ofen- und Abbildespalt, so sinkt seine Intensität nach der Formel

$$J = J_0 \cdot e^{-l/\lambda},$$

wobei J_0 die Intensität bedeutet, die der Strahl ohne Schwächung haben würde. Nun ist einerseits J_0 proportional p, d. h. $J_0 = c \cdot p$, andererseits λ umgekehrt proportional p, d. h. $\lambda = \frac{\lambda_0}{p}$. Also ist die Intensität des Strahles als Funktion des Ofendruckes

$$J = c \cdot p \cdot e^{-\frac{l}{\lambda_0} p},$$

hat also tatsächlich den oben angegebenen Verlauf. Dabei ist vorausgesetzt, daß der Strahl im Strahlraum nicht mehr geschwächt wird. Das Maximum von J liegt bei dem Werte von p, bei dem $\frac{l}{\lambda_0} p = 1$, also die

freie Weglänge $\lambda = \frac{\lambda_0}{p} = l$ ist. Bei der Messung der Strahlintensität ist noch zu berücksichtigen, daß infolge des Druckes im Ofenraum auch der Abbildespalt als Ofenspalt wirkt. Die Intensität der von ihm ausgehenden Strahlung wurde außerhalb des Strahles gemessen und von der an der Stelle des Strahles gemessenen Strahlung in Abzug gebracht. In Fig. 4 bedeuten die Kreise die bei Wasserstoff gemessenen Gesamtintensitäten, die Punkte die auf diese Weise korrigierten Intensitäten, die Kreuze die nach der eben abgeleiteten Formel berechneten, wobei $\lambda_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ cm bei 1 mm Hg gesetzt war, während l 4 cm betrug. Der Druck maximaler Intensität, bei dem also die mittlere freie Weglänge 4 cm ist, beträgt etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Mit diesem Werte für λ_0 wurde noch eine Korrektur wegen des Druckes im Strahlraum berechnet, die aber nur bei den höchsten Drucken in Betracht kam. Die von uns gefundene mittlere freie Weglänge ist nur das 0,44fache* des gastheoretisch aus der inneren Reibung berechneten Wertes**.

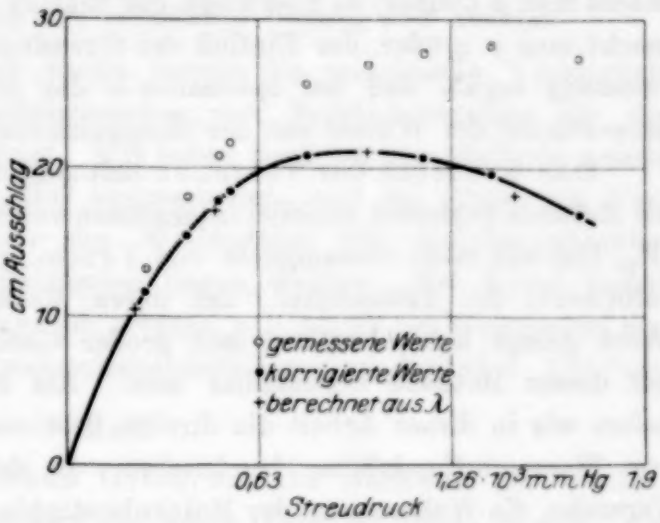


Fig. 4.

Intensität und Vorspalt. Aus dem Obigen geht hervor, daß der Druck p im Ofenraum und damit, bei gegebener Entfernung l von Ofen- und Abbildespalt, die erreichbare Intensität des Strahles der Auspumpgeschwindigkeit des Ofenraums proportional sein sollte. Es sollte also möglich sein, die Intensität durch Verkürzen der Strecke l wesentlich zu steigern, indem man etwa einen Vorspalt in der kleinen Entfernung a vom Ofenspalt einbaut und den Ofenraum auf diese Weise noch einmal unterteilt. Pumpt man die beiden Räume gesondert aus, so wird der Druck in dem Raume, der den Ofenspalt enthält, ungeändert gleich p bleiben, in dem anderen Teile dagegen bedeutend niedriger sein. Man sollte dann

* U. z. M. Nr. 2. ZS. f. Phys. **39**, 773, 1926.
** Siehe Landolt-Börnstein **1**, 129, 1923.

die ausströmende Menge und damit die Intensität auf das l/afache steigern können, da erst dann der Druck im Ofenraum so hoch wird, daß die mittlere freie Weglänge gleich a wird. Wir haben deshalb einen dachförmig ausgebildeten Vorspalt in der Entfernung $a = 4$ mm vom Ofenspalt eingebaut. Das ergab eine Intensitätserhöhung, aber nicht auf das 10fache ($l/a = 10$), sondern nur auf das 3- bis 4fache. Mit $a = 2$ mm ergab sich sogar eine Intensitätsverminderung gegenüber $a = 4$ mm. Offenbar rührt diese Schwächung von den am Vorspalt reflektierten Molekülen her, die besonders wirksam stören, weil ihre Bewegungsrichtung derjenigen der Strahlmoleküle entgegengesetzt ist. Es wird also bei gegebener Pumpgeschwindigkeit eine optimale Entfernung a geben Macht man a kleiner, so überwiegt der Einfluß der reflektierten Moleküle, macht man a größer, der Einfluß des Streudruckes p. Eine Überschlagsrechnung ergab, daß bei optimalem a die erreichbare Intensität etwa proportional der Wurzel aus der Sauggeschwindigkeit ist.

Das Resultat der Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Methode gestattet, relative Intensitäten von Strahlen aus leichten Gasen (H_2, He) mit einer Genauigkeit von 1 Prom. zu messen. Auch die Absolutwerte der Intensitäten, auf deren Messung wir zunächst keinen Wert gelegt haben, sollten mit großer Genauigkeit (mindestens 1 %) mit dieser Methode bestimmbar sein. Als Beispiel einer Anwendung haben wir in dieser Arbeit die direkte Bestimmung der freien Weglänge von Wasserstoffmolekülen beschrieben. In der folgenden Arbeit sollen Versuche, die Wellennatur der Molekularstrahlen nachzuweisen, mitgeteilt werden. Wir glauben, daß sich die Methode auch für eine Reihe anderer Probleme als nützlich erweisen wird.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 11.)

Über die Reflexion von Molekularstrahlen*.

Von **F. Knauer** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1928.)

Molekularstrahlen aus H_2 und He werden an hochpolierten Flächen bei nahezu streifendem Einfall spiegelnd reflektiert. Das Verhalten des Reflexionsvermögens ist in Übereinstimmung mit der de Brogl ieschen Wellentheorie. Die Versuche, Beugung an Strichgittern nachzuweisen, gaben noch kein Resultat. Auch bei Steinsalzspaltflächen wurde (bei steilerem Einfall) spiegelnde Reflexion gefunden. Die an Kristallspaltflächen beobachteten Erscheinungen sind wahrscheinlich als Beugung aufzufassen, wenngleich ihre vollständige Deutung noch aussteht.

In der vorigen Arbeit wurde bereits die prinzipielle Wichtigkeit einer quantitativen Intensitätsmessung von Molekularstrahlen für die Molekularstrahlmethode betont. Wir haben zunächst eine Methode gerade für die leichten Gase (H_2, He) ausgearbeitet, weil bei diesen die Verhältnisse für den Nachweis der Wellennatur der Molekularstrahlen (de Broglie-Wellen) am günstigsten liegen werden. Bei diesen Gasen ist die de Broglie-Wellenlänge am größten, z. B. ist sie bei Wasserstoff von Zimmertemperatur für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit $1 \cdot 10^{-8}$ cm.

Teil I.

Versuche an optischen Gittern. Der Nachweis der Wellennatur schien uns am bequemsten mit einem Gitter zu führen zu sein. Am nächsten läge es, an die bei den Röntgenstrahlen mit so großem Erfolg benutzten Kristallgitter zu denken. Doch ist von vonherein schwer zu übersehen, ob hier Reflexion und Beugung auftreten werden, weil es im Gegensatz zu den Röntgenstrahlen** bei den de Broglie-Wellen auf den Potentialverlauf an der äußeren Grenze der Kristalloberfläche ankommt. Wir beabsichtigten deshalb, optische Strichgitter zu benutzen. Hierfür ist die Voraussetzung, daß es zunächst gelingt, Molekularstrahlen spiegelnd zu reflektieren. Eine solche Spiegelung findet nach den Versuchen von Knudsen im allgemeinen nicht statt, sondern selbst hochpolierte Oberflächen verhalten sich Molekularstrahlen gegenüber wie rauhe Flächen

* Die in Teil I dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden ebenfalls bereits auf der internationalen Physikertagung in Como vorgetragen.

** Auch Elektronenstrahlen bei den Versuchen von Davisson und Germer (Phys. Rev. **30**, 705, 1927) die aber, als wir unsere Versuche begannen (Anfang 1927), noch nicht bekannt waren.

und reflektieren nach dem cos-Gesetz. Das ist bei der kleinen Wellenlänge der de Broglie-Wellen auch durchaus verständlich. Nun weiß man aber aus dem optischen Falle, daß man auch an rauhen Flächen Spiegelung bekommen kann, wenn man den Strahl nahezu streifend einfallen läßt. Die Größe der Winkel, bei denen die Spiegelung anfängt, ist dadurch bestimmt, daß die Höhe der Unebenheiten der Fläche, auf den Strahl projiziert, kleiner als die Wellenlänge wird. Bei einer Wellenlänge von 10^{-8} cm und Unebenheiten von 10^{-5} bis 10^{-6} cm sollte also die Spiegelung bei Winkeln von der Größenordnung 10^{-3} (einige Minuten) beginnen. Dieser streifende Einfall hat gleichzeitig den Vorteil, daß man mit großer Gitterkonstante (etwa 0,01 mm) arbeiten kann (vgl. die Versuche von Thibaud* an Röntgenstrahlen).

Im folgenden soll über nach diesem Programm ausgeführte Versuche berichtet werden, bei denen die Spiegelung tatsächlich in dem erwarteten Bereich gefunden wurde, während die Versuche mit Gitter noch kein Resultat ergeben haben.

Versuchsanordnung. Die Versuche wurden mit dem in der vorigen Mitteilung beschriebenen Apparat mit Vorspalt ausgeführt. Dabei war an der optischen Bank noch ein Spiegelhalter angebracht, der von außen verschieden stark gegen den Strahl geneigt werden konnte. Die Konstruktion des Spiegelhalters geht aus der nebenstehenden schematischen Zeichnung (Fig. 1) hervor. Die Maße des Spiegels waren $12 \times 25 \times 4$ mm. Der Spiegel wurde mit Hilfe eines Reiters parallel zum Strahle in einem Abstand von $^1/_{100}$ bis $^2/_{100}$ mm von der Mitte des Strahles justiert. Diese Justierung konnte mit dem Molekularstrahl während des Versuches sehr genau kontrolliert werden, indem man durch entsprechende Einstellung der Schraube am Spiegelhalter bewirkte, daß die vordere oder die hintere Kante des Spiegels den Strahl absperrte oder um einen bestimmten Betrag schwächte. Die Verschiebung der Schraube wurde wie beim Auffänger an einer am Schraubenkopf befindlichen Skale abgelesen, wobei 1 Skalenteil 5 μ Verschiebung bedeutete. Dann wurde der Spiegel so gestellt, daß der Strahl unter dem gewünschten Winkel auffiel. Der Auffänger zeigte dann an der Stelle des ursprünglichen Strahles die

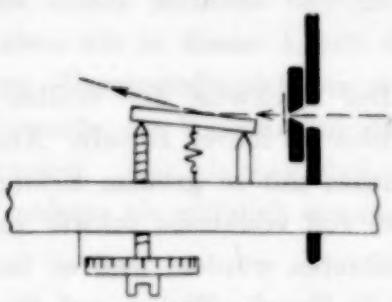


Fig. 1.

* Jean Thibaud, Compt. Rend. **182**, 55, 1926.

Intensität Null an. Darauf wurde der Auffängerspalt verschoben und ein recht scharfer gespiegelter Strahl an der richtigen Stelle mit einer Intensität von einigen Prozent des direkten Strahles beobachtet. Um die Intensität des reflektierten Strahles quantitativ zu bestimmen, mußte die auch ohne Spiegel vorhandene Intensität von der mit Spiegel gemessenen in Abzug gebracht werden. Die auch ohne Spiegel vorhandene Intensität rührte teils daher, daß der Vorspalt wegen des hohen Druckes im Ofenraum selbst als Strahlenquelle wirkte, teils rührte sie von gestreuten Strahlmolekülen her. Wir haben uns überzeugt, daß bei Verwendung eines matten Messingspiegels keine Andeutung eines gespiegelten Strahles zu finden war. Wir haben Spiegel aus Glas, Stahl und Spiegelmetall * untersucht, die optisch eben geschliffen und auf das sorgfältigste poliert waren. Die Stärke der spiegelnden Reflexion war bei allen Spiegeln von der gleichen Größenordnung, in der Reihenfolge Spiegelmetall, Glas, Stahl. Vielleicht rührt das daher, daß sich Spiegelmetall am besten, Stahl am schlechtesten polieren läßt. Die Intensität des gespiegelten Strahles nahm mit wachsendem Einfallswinkel sehr stark ab, was nach dem in der Einleitung Gesagten zu erwarten ist. Ein zahlenmäßiges Beispiel (Wasserstoff an Spiegelmetall) gibt folgende kleine Tabelle:

Glanzwinkel	$1 \cdot 10^{-3}$	$1^1/_2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2^1/_4 \cdot 10^{-3}$
Reflexionsvermögen . .	5	3	$1^1/_2$	$^3/_4$ %

Wir haben noch einige Versuche gemacht, bei denen mit Hilfe eines umkonstruierten Ofenspaltes der Strahl auf eine Temperatur von etwa -150^0 C, also die de Broglie-Wellenlänge ($\sqrt{\frac{300}{130}} = 1{,}5_2$) auf das Anderthalbfache gebracht wurde. Dadurch wurde die Reflexion bei gleichem Winkel etwa anderthalb mal so groß.

Wir haben dann Versuche mit Strichgittern, die auf Spiegelmetallspiegel geritzt waren, ausgeführt, wobei die Strichzahl 25, 50 und 100 Striche pro Millimeter betrug und Einfallswinkel von $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ benutzt wurden. Das Beugungsmaximum erster Ordnung hätte dabei bei Winkeln von einigen 10^{-3} bis 10^{-2} liegen müssen. Wiewohl wir mehrmals Andeutungen eines Maximums gefunden zu haben glauben, gelang es uns nicht, sein Vorhandensein sicherzustellen. Die Schwierigkeit liegt darin, daß, falls man das Beugungsmaximum zu nahe an den reflektierten Strahl legt, die zwar geringe, aber vorhandene Unschärfe des-

* Glasspiegel von Möller, Wedel in Holstein. Stahl- und Spiegelmetallspiegel von Halle, Berlin-Steglitz.

selben die Messung unsicher macht, während, wenn man das Beugungsmaximum zu weit weg vom reflektierten Strahle legt, seine Intensität zu klein wird. Die Versuche sollen mit einer verbesserten Apparatur wieder aufgenommen werden. Wir erhoffen eine wesentliche Verbesserung durch Steigerung der Intensität mit Hilfe einer bei Leybold in Bau befindlichen Pumpe extrem hoher Sauggeschwindigkeit.

Immerhin zeigen schon unsere bisherigen Ergebnisse, daß die Reflexion von Molekularstrahlen an hochpolierten Flächen so erfolgt, wie es nach der de Broglieschen Theorie zu erwarten ist. Bei genügend flachem Einfall der Strahlen tritt eine teilweise Spiegelung ein.

1. Der Betrag der Spiegelung wird um so größer, je flacher der Einfallswinkel ist.

2. Die Größenordnung der Winkel (10^{-3}), bei denen die Spiegelung merklich wird, stimmt mit der aus der Wellenlänge (10^{-8} cm) und der geschätzten Unebenheit (10^{-5} bis 10^{-6} cm) berechneten überein.

3. Die Spiegelung nimmt bei Kühlung des Strahles (Vergrößerung der Wellenlänge) stark zu.

Teil II.

Versuche an Kristallgittern. Da die Versuche mit einem geritzten Gitter nicht zum gewünschten Ziele geführt hatten, sind wir trotz der eingangs erwähnten Bedenken dazu übergegangen, nach Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristallgittern, d. h. Spaltflächen, zu suchen. Da die Gitterkonstante hierbei von der Größenordnung einige 10^{-8} cm ist, konnten wir mit größeren Einfallswinkeln (5 bis 45°) arbeiten, was in experimenteller Hinsicht eine Erleichterung bedeutet. Dementsprechend wurde die Apparatur geändert.

Die Anordnung der wesentlichen Teile des Apparates dürfte aus der schematischen Fig. 2 ersichtlich sein. O ist der Ofenspalt, dem das Gas durch das Röhrchen a zugeführt wurde, nachdem es vorher durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Spirale geströmt war. Der Ofenspalt hatte die aus der Abbildung unten erkennbare Form und war durch Auflöten der Spaltbacken auf ein abgeschrägtes Messingrohr hergestellt. Er saß an dem metallenen Dewargefäß D_1, so daß das ausströmende Gas auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht werden konnte. Bei einzelnen Versuchen war er durch einen heizbaren Ofenspalt ersetzt, mit dessen Hilfe das Gas auf 500 bis 600° C erhitzt werden konnte. Der Ofenspalt saß in dem 5 cm weiten, rund 50 cm langen Messingrohr M (Ofenraum), das direkt auf einer großen Leyboldschen Stahlpumpe aufsaß. D_2 ist

ein Dewargefäß zum Abfangen des Quecksilberdampfes. Die eigentliche Meßapparatur befand sich in dem durch die Glasplatte *Gl* verschlossenen Messingkasten *K* (Strahlraum) und war nur durch den Abbildespalt *Ab* mit dem Ofenraum verbunden. Im Verlauf der Versuche wurde in den Strahlraum noch ein Kristall und Auffänger umschließender Kupferkasten eingebaut, der an einem metallenen Dewargefäß angeschraubt war und zum Wegfangen von Dämpfen mit flüssiger Luft gekühlt werden konnte. Der Abbildespalt *Ab*, der den Strahl ausblendete, war ein gewöhnlicher Spalt mit Schwalbenschwanz, mit steilen Backen zur Erhöhung des Strömungswiderstandes. Der Auffangespalt *Af* war aus Messingstücken zusammengelötet und hatte die aus der Abbildung zu ersehende Form. Von ihm führte das Kupferrohr R_1 zu dem Meßmanometer. Das Kupferrohr R_1 war in dem Messingschliff S_1 eingelötet, ebenso das Kupferrohr R_2, an das das Kompensationsmanometer angekittet war. Schließlich trug der Schliff auch noch die elektromagnetisch betätigte Klappe *Kl*. Die Stellung des Schliffes und damit des Auffängers konnte an einer Gradteilung bis auf weniger als 1° genau abgelesen werden.

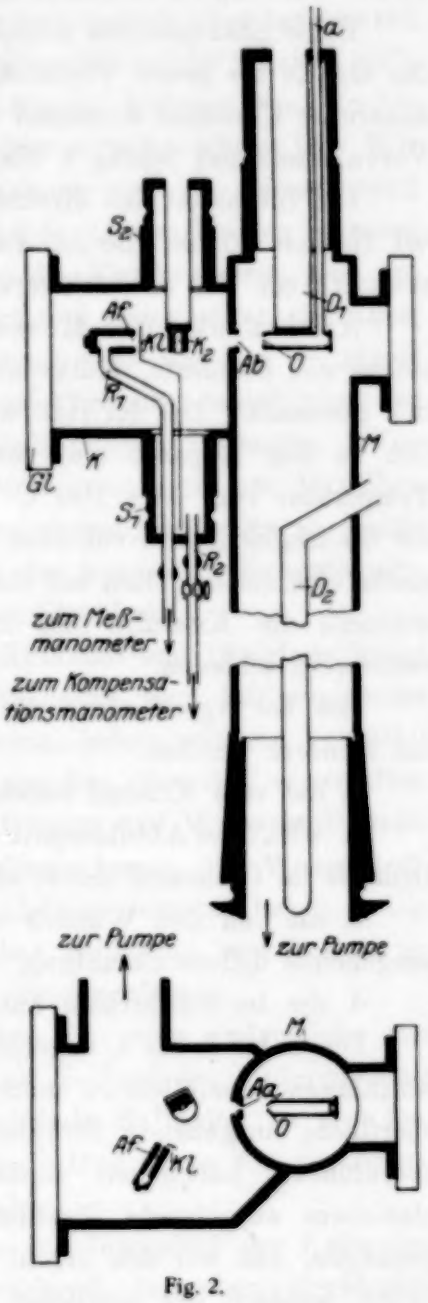


Fig. 2.

Der Kristall *Kr* war an einem kühl- und heizbaren Halter befestigt, der in dem ebenfalls mit einer Gradteilung versehenen Schliffe S_2 eingelötet war. Die beiden Messingschliffe S_1 und S_2 waren sorgfältig koaxial in den Messingkasten *K* eingelötet. Die Justierung der Spalte und des Kristalles erfolgte teils optisch, teils noch genauer mit den Molekularstrahlen selbst.

Der Strahlraum wurde über eine etwa 10 Liter fassende Glaskugel zur Abdämpfung von Druckschwankungen und über zwei Quecksilber-

fallen ebenfalls mit einer großen Stahlpumpe ausgepumpt. Die Drucke im Ofen- und Strahlraum wurden mit Hilfe eines Mac Leod-Manometers kontrolliert und betrugen bei den meisten Versuchen $2 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$ mm Hg im Ofenraum und ungefähr $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg im Strahlraum.

Beide Stahlpumpen pumpten in dieselbe Vorvakuumkugel, aus der das Gas in die große Vorratskugel (12 Liter) zurückströmte, so daß ein dauernder Kreislauf desselben Gasquantums stattfand. Der Druck in der Vorvakuumkugel betrug 1 bis 2 mm.

Die Intensität des direkten Strahles war unter diesen Bedingungen bei Helium 80 bis 150 cm Ausschlag, bei Wasserstoff etwas mehr, bis etwa 200 cm, bei den schwereren Gasen (Ne, Ar) weniger, etwa 50 cm.

Ausführung der Messungen. An Spaltflächen wurden zunächst solche von Steinsalz, Kalkspat und Bleiglanz benutzt, später ausschließlich Steinsalz. Der Kristall wurde nach dem Spalten so rasch wie möglich in den Apparat eingesetzt und im Apparat dauernd auf einer Temperatur von etwa 100° C gehalten. Später gingen wir dazu über, die Steinsalzkristalle vor dem Spalten mehrere Tage bis Wochen lang in einem elektrischen Ofen auf einer Temperatur von etwa 300° C zu halten, wodurch die Kristalle sich in ihrem Reflexionsvermögen merklich zu verbessern schienen.

Die bei irgend einer Stellung des Auffängers gemessene Intensität hat mehrere Quellen:

1. die vom Kristall reflektierte bzw. zerstreute Strahlung,

2. wirkt der Abbildespalt infolge des hohen ($2 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$ mm) Druckes im Ofenraum selbst als Strahlenquelle,

3. die von den Wänden des Strahlraumes bzw. des Kupferkastens ausgehende diffuse Strahlung,

4. die im Strahlraum aus dem Strahle selbst gestreuten Moleküle.

Die unter 2. bis 4. angeführten Strahlungen sind von den gemessenen Strahlungsintensitäten zu subtrahieren, um die gesuchte von der Kristalloberfläche ausgehende Strahlung zu erhalten. Um diese Elimination auszuführen, haben wir zunächst die von der Oberfläche eines Glasplättchens ausgehende Strahlung untersucht. Wir sind dabei so vorgegangen, daß wir den Strahl zuerst nicht auf das Glasplättchen fallen ließen, sondern ihn möglichst nahe daran vorbei laufen ließen, in der Annahme, dabei die von den Strahlungen 2. bis 4. herrührende Intensität zu messen. Wir führten diese Messungen von 10 zu 10° über den Bereich von 0 bis 120° aus (0° ist der direkte Strahl). Wenn wir die so erhaltenen Werte von den Werten abzogen, die wir bei gleicher Stellung

des Auffängers erhielten, wenn der Strahl auf das Glasplättchen traf, ergaben sich Werte, die sowohl in ihrer Winkelabhängigkeit als ihrem Absolutwert nach dem Knudsenschen cos-Gesetz entsprachen. Leider war das später nach Einbau des Kupferkastens nicht mehr der Fall. Die korrigierten sowie die unkorrigierten Werte waren nahezu über den ganzen Winkelbereich konstant, mit Ausnahme der kleinen Winkel (0° bis etwa 20°), die etwas höher waren, was offenbar auf die bei kleinen Winkeln besonders starke Ofenstrahlung des Abbildespaltes zurückzuführen ist. Wir konnten nicht entscheiden, ob diese Abweichung vom cos-Gesetz reell war und etwa daher rührte, daß die Oberfläche des Glases bei den späteren Versuchen sauberer war, oder ob der Einbau des Kupferkastens eine unbekannte Störung hereingebracht hat. Wir sind dann so vorgegangen, daß wir jede Messung an einem Kristall durch eine Messung an einem Glasplättchen (mitunter auch Plättchen aus Phosphorbronze) von der gleichen Form unter genau den gleichen Bedingungen ergänzten. Von den beim Kristall gemessenen Werten wurden dann die an derselben Stelle beim Glasplättchen gemessenen Werte abgezogen. Die so korrigierten Werte geben also den Unterschied der von einer Kristallspaltfläche und einer Glasoberfläche ausgesandten Strahlung.

Ergebnisse. Da die Versuche mit Kalkspat und Bleiglanz keine spiegelnde Reflexion gaben, was vielleicht daran lag, daß wir keine frischen, guten Spaltflächen benutzen konnten, haben wir die Versuche im folgenden ausschließlich mit Steinsalz gemacht. Von den verwandten Gasen (H_2, He, Ne, Ar, CO_2) gaben nur Helium und Wasserstoff deutliche spiegelnde Reflexion, und zwar Helium besser als Wasserstoff, weshalb wir zu den meisten Versuchen Helium benutzt haben. Die Resultate unserer zahlreichen Versuche über Reflexion von Helium an Steinsalz lassen sich etwa folgendermaßen zusammenfassen.

Während wir bei den ersten Versuchen nur eine undeutliche und diffuse Reflexion fanden, gelang es uns im Verlauf der Untersuchung schließlich eine deutliche und scharfe spiegelnde Reflexion zu erzielen.

Die Intensität des reflektierten Strahles betrug bis zu 8 % der Intensität des auf den Kristall auffallenden Strahls.

Die von uns angegebenen Zahlenwerte für Intensität der Reflexion stellen untere Grenzwerte dar. Entsprechend der oben erwähnten Korrektionsmethode geben sie den Unterschied der vom Kristall und einer diffus reflektierenden Fläche (Glasplatte) ausgesandten Strahlung. Nun ist bei einem Kristall der diffus reflektierte Teil der Strahlung kleiner als bei einem Glasplättchen. Also ist die Intensität der Reflexion

etwas größer als wir angeben, doch ist der Unterschied sicher kleiner als $^1/_2$% des direkten Strahls. Über den Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Reflexion haben wir folgendes festgestellt:

Wie zu erwarten, ist es für die Reflexion sehr wesentlich, daß die Oberfläche des Kristalls sehr sauber und frei von adsorbierten Gasen und Dämpfen ist. Wir erzielten dies dadurch, daß wir den Kristall dauernd auf 50 bis 100° höherer Temperatur als die Umgebung hielten. Wurde die Temperatur des Kristalls auf Zimmertemperatur oder darunter erniedrigt, so zeigte sich nach wenigen Minuten eine Verminderung des Reflexionsvermögens. Durch erneutes Erhitzen des Kristalls konnte das alte Reflexionsvermögen ganz oder fast ganz wiederhergestellt werden. Vielleicht steht die im Laufe der Versuche beobachtete Verbesserung der Reflexion, besonders das Schärferwerden des reflektierten Strahles, damit im Zusammenhang, daß die Apparatur mit der Zeit immer mehr von adsorbierten oder gelösten Gasen befreit wurde. Wir ließen die Apparatur nach Möglichkeit dauernd unter Vakuum stehen und ließen nur zum Einsetzen des Kristalls oder zu anderen Änderungen Luft ein. Auch das oben erwähnte lange Tempern der Kristalle mag zur Verbesserung des Reflexionsvermögens beigetragen haben.

Die Temperatur des Kristalls hat ebenfalls einen deutlichen Einfluß auf das Reflexionsvermögen, in dem Sinne, daß der Kristall umso besser reflektiert, je kälter er ist. So stieg z. B. bei einem Glanzwinkel von 10° die Reflexion von 2,2% auf 3,3% bzw. 3,5% bei Abkühlung des Kristalls von + 200° C auf + 20° bzw. — 100° C. Doch verdarb der Kristall, wie erwähnt, bei der tiefen Temperatur nach kurzer Zeit.

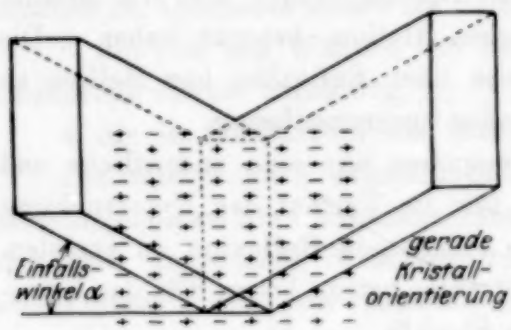


Fig. 3.

Das Reflexionsvermögen des Kristalls hängt weiterhin von dem Einfallswinkel, der Temperatur des Strahls, aber auch von der Orientierung der Kristallfläche in ihrer Ebene ab. Dreht man die Kristallfläche in ihrer Ebene, ohne den Einfallswinkel zu ändern, so ändert sich das Reflexionsvermögen. In Fig. 3 und Fig. 4 sind die beiden von uns untersuchten Orientierungen der Kristallfläche und die Orientierung des Strahls dazu wiedergegeben. In der „geraden“ Lage *A* (Fig. 3) steht die eine der beiden in der Kristalloberfläche liegenden Hauptachsen des Kristalls senkrecht auf der Ebene, die den einfallenden und reflek-

tierten Strahl enthält (Strahlebene). Die beiden anderen Hauptachsen des Kristalls liegen in dieser Ebene. Bei der anderen „schrägen" Lage *B* (Fig. 4) liegt die auf der Kristalloberfläche senkrechte Hauptachse in der Strahlebene, die den rechten Winkel zwischen den beiden in der Kristallfläche liegenden Hauptachsen halbiert. Wir haben hauptsächlich bei der zweiten (schrägen) Lage gearbeitet, die namentlich bei steilerem Einfall viel bessere Reflexion gab als die andere Lage.

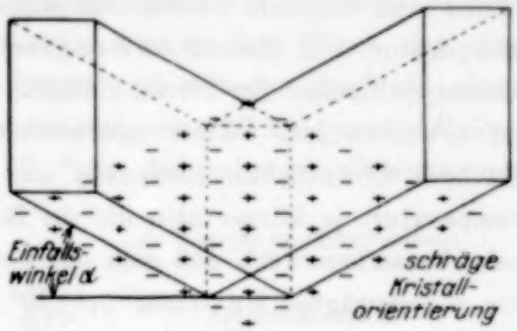


Fig. 4.

Die für Dimensionen des Strahls maßgebenden Spaltdimensionen und -abstände waren folgende:

Abstände:

Ofenspalt—Abbildspalt 1 cm.
Abbildespalt—Kristall 3 cm.
Kristall—Auffängerspalt 1,8 cm.

Spaltdimensionen:

Ofenspalt: 0,02 × 5 mm bzw. 0,5 × 2 mm bzw. 0,05 × 5 mm.
Abbildespalt: 0,1 bzw. 0,2 × 5 bzw. 2 mm.
Auffangespalt: 1 bzw. 0,5 × 5 mm.

Die Intensität der Reflexion hing nicht wesentlich von den Strahldimensionen ab, namentlich bei den letzten Versuchen. Die Unabhängigkeit der Intensität von der Breite des Strahls steht im Einklang mit der direkt gefundenen Schärfe des reflektierten Strahls. Betrug die Breite des direkten Strahls am Orte des Auffangespalts 1 bzw. 2 mm, so war auch der reflektierte Strahl — abgesehen von dem meist vorhandenen schwachen Untergrund — ungefähr 1 bzw. 2 mm breit.

Tabelle 1. Helium.

α	100° K	300° K
10°	1,5 %	3,3 %
20	1,2	2,5
30	2,3	0,9
40	0,9	—
50	0,7	—

In Tabelle 1 und 2 sind die Resultate einiger Messungen der Abhängigkeit des Reflexionsvermögens (bei schräger Orientierung der Kristallfläche) von Einfallswinkel und Temperatur des Strahles dargestellt. Aus ihnen sind folgende Gesetzmäßigkeiten zu entnehmen. Bei hoher Strahltemperatur, d. h. kleiner de Broglie-Wellenlänge, ist die Reflexion um so besser, je flacher der Strahl einfällt, was nach der Wellenauffassung wohl zu erwarten ist. Ganz unerwartet ist dagegen, daß (wenigstens bei flachem Einfall) die Reflexion um so besser ist, je höher die Strahltemperatur, je kürzer also die de Broglie-Wellenlänge ist. Ferner ist sehr bemerkenswert, daß sich bei tiefer Strahltemperatur (langen Wellen) ein ausgeprägtes Maximum bei 30° zeigt. Es wäre möglich, daß ein solches Maximum auch bei höheren Temperaturen vorhanden, aber nach

Tabelle 2. Helium.

α	300° K	850° K
10°	3 %	4,2 %
15	2,8	—
20	3,4	3,7
25	2,2	—
30	—	1,0

kleineren Winkeln zu verschoben ist. Die Werte der Tabelle 2 bei 300° K zeigen eine Andeutung hiervon; doch sind die Werte in Tabelle 2 nicht so zuverlässig, weil es sich um frühere Messungen handelt, bei denen die Reflexion noch ziemlich diffus war.

Die Resultate variieren etwas bei den einzelnen Kristallen, was wohl auf verschiedene Güte der Oberfläche zurückzuführen ist. Doch zeigte sich bei allen Messungen das merkwürdige Resultat, daß bei kleinen Winkeln die Reflexion um so besser wird, je höher die Temperatur des Strahls, je kleiner also die zugehörige de Broglie-Wellenlänge wird. Bei größerem Einfallswinkel (30°) ist das Umgekehrte der Fall.

Bei der geraden Orientierung der Kristallfläche fanden wir bei den größeren Winkeln auch bei tieferer Temperatur keine merkliche Reflexion, dagegen war die Reflexion bei 10° etwa ebenso stark wie bei der schrägen Orientierung.

Abgesehen davon, daß das Vorhandensein einer derartig scharfen Reflexion auf Grund der klassischen Theorie nicht zu verstehen ist und nur unter Zuhilfenahme der Wellennatur der Molekularstrahlen gedeutet werden kann, wird auch das oben geschilderte Verhalten des Reflexionsvermögens nur auf Grund der Wellentheorie zu verstehen sein.

Einen weiteren Hinweis auf die Wellennatur der Strahlen geben die Messungen des Intensitätsverlaufs der vom Kristall unter anderen Winkeln wie dem Reflexionswinkel ausgehenden Strahlung. Wirkt die Kristallspaltfläche als Kreuzgitter, so gelangten bei unserer Versuchsanordnung nur die Kreuzgitterspektren zur Messung, die in der Ebene des einfallenden und reflektierten Strahles liegen und mit den Spektren eines Strichgitters identisch sind. Die Gitterkonstante d ist bei gerader Orientierung der Kristalloberfläche $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm, bei schräger Orientierung

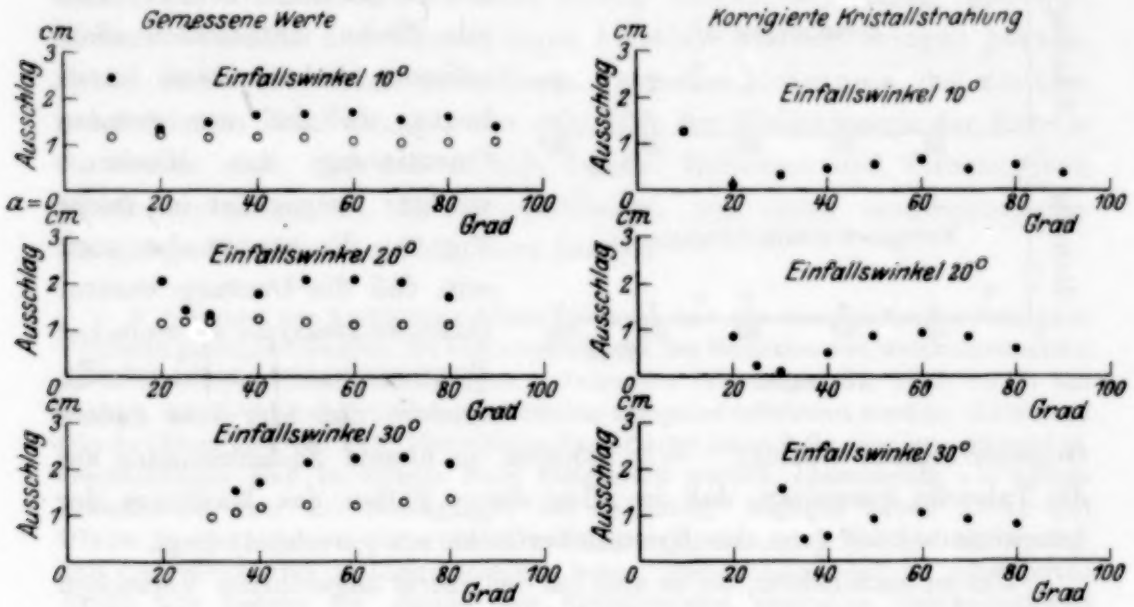


Fig. 5.

$2 \cdot 10^{-8}$ cm, wobei vorausgesetzt ist, daß Na- und Cl-Ionen in gleicher Weise streuen. Es müßte also nach der Formel

$$\cos\alpha - \cos\alpha_0 = n\frac{\lambda}{d}$$

z. B. bei $\alpha_0 = 30^0$, $\lambda = 0{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm (häufigste Wellenlänge bei Helium von 100° K) $d = 2{,}0$—10^{-8} cm das Beugungsmaximum erster Ordnung in 30° Abstand vom gespiegelten Strahl liegen. Bei Helium von 100° K (flüssige Luft) haben wir tatsächlich bei allen untersuchten Einfallswinkeln dieses Maximum an der erwarteten Stelle gefunden. Die Kurven der Fig. 5 geben die Resultate unserer Messungen in diesen Fällen. Wir möchten noch darauf hinweisen, daß die Intensitäten der gebeugten Strahlung umso größer sind, je steiler der Strahl einfällt. Wir haben dieselben Versuche mit halb so breitem Abbildespalt ausgeführt, dabei blieb die Intensität des gespiegelten Strahles annähernd die gleiche,

während die Intensität der abgebeugten Strahlung auf die Hälfte sank. Der Intensitätsverlauf war genau der gleiche und die Maxima befanden sich an denselben Stellen. Bei gerader Orientierung der Kristallfläche und bei 10°, dem einzigen Winkel mit deutlicher Reflexion, fanden wir ebenfalls ein Intensitätsmaximum ungefähr an derselben Stelle, wie bei schräger Orientierung, nämlich in 50° Abstand vom reflektierten Strahl. Das Maximum müßte aber in diesem Falle wegen der größeren Gitterkonstante um 10° näher an den Strahl heranrücken. Daß wir diesen Unterschied nicht gefunden haben, kann daran liegen, daß bei der geraden Orientierung das Maximum weniger ausgeprägt ist (siehe Fig. 6). Es könnte aber auch sein, daß die Deutung unserer Intensitätsmaxima als einfacher Beugungsmaxima nicht zutrifft, sondern daß hier eine andere Gesetzmäßigkeit vorliegt. Wir möchten in diesem Zusammenhang auf die Tatsache hinweisen, daß in allen diesen Fällen das Maximum der Intensität bei 60° (von der Kristalloberfläche aus gerechnet) liegt.

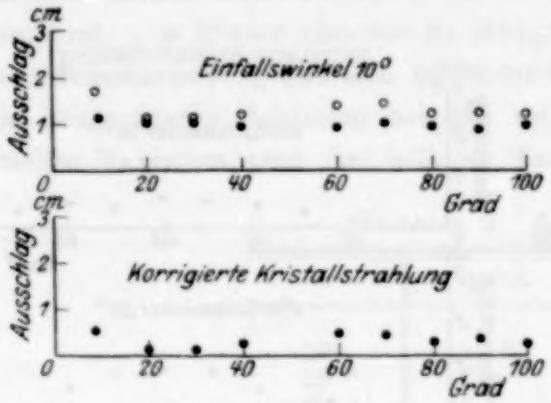


Fig. 6.

Um zu entscheiden, ob es sich bei den zuerst angeführten Versuchen wirklich um die theoretisch zu erwartenden Beugungsmaxima handelt,

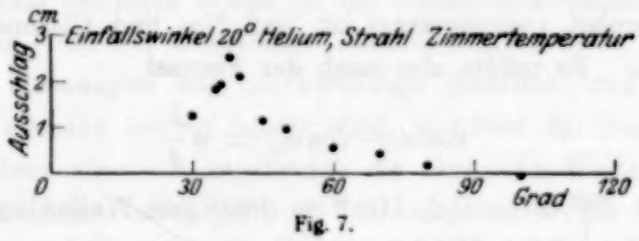


Fig. 7.

wäre es notwendig, diese Messungen mit anderen Wellenlängen (anderer Temperatur oder anderem Molekulargewicht) durchzuführen. Wir haben mehrere Messungen mit Helium von Zimmertemperatur (300° K) ausgeführt. Obwohl die Reflexion hierbei, wenigstens bei flachen Winkeln, besser ist als bei tiefer Strahltemperatur, konnten wir in keinem Falle eindeutig Beugungsmaxima feststellen. Ein Beispiel einer solchen Messung gibt Fig. 7. Bei gerader Orientierung und steilerem Einfall, bei dem wir keine merkliche Reflexion gefunden hatten, war auch kein Intensitäts-

maximum an der Stelle des Beugungsmaximums erster Ordnung vorhanden, sondern die Intensität stieg dauernd nach größeren Winkeln zu (vom reflektierten Strahl aus gerechnet). Es wäre denkbar, daß sich hier schon Beugungsmaxima höherer Ordnung bemerkbar machen.

Ebensowenig konnten wir bei anderen Gasen (H_2, Ne), die ja auch viel schlechter reflektiert werden als Helium, klar erkennbare Beugungserscheinungen feststellen*.

Es liegt offenbar so, daß wir die für die Beugung und Reflexion maßgebenden Faktoren noch nicht richtig durchschaut haben, und erst weitere Versuche und Überlegungen hierüber Klarheit bringen können. Soviel dürfte aber schon nach diesen Versuchen sicher sein, daß die hier beschriebenen Erscheinungen nur mit Hilfe der Wellentheorie der Materie zu deuten sind, und daß es sich bei der Reflexion und Streuung von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen um einen ausgesprochenen Beugungseffekt des Kristallgitters handelt.

---

* Während der Ausführung dieser Versuche sind von amerikanischen Forschern Versuche publiziert worden, die sich ebenfalls mit der Reflexion von Molekularstrahlen an Steinsalzspaltflächen beschäftigen. Johnson (Phys. Rev. **31**, 1122, 1928) hat gezeigt, daß H-Atome an solchen Spaltflächen spiegelnd reflektiert werden. Ellet und Olson (Phys. Rev. **31**, 643, 1928) haben dasselbe für Cd und Hg gezeigt. Beugungserscheinungen sind in keinem Falle festgestellt worden, ebensowenig wie nähere Einzelheiten über die Bedingungen der Reflexion. Dagegen haben Ellet und Olson in einer kurzen Notiz (Science 1928) angegeben, daß sie die Geschwindigkeit der reflektierten Cd-Atome gemessen haben. Sie geben an, daß die reflektierten Atome alle nahezu die gleiche vom Einfallswinkel abhängige Geschwindigkeit hatten. Auf eine Diskussion ihrer theoretischen Deutung, die uns kaum haltbar erscheint, möchten wir nicht eingehen, da uns nach den bisher vorliegenden äußerst knappen Mitteilungen eine Beurteilung ihrer Ergebnisse nicht möglich ist. Wir möchten nur darauf hinweisen, daß die von ihnen benutzten Cadmiumstrahlen eine so kurze de Broglie-Wellenlänge haben, daß der reflektierte Strahl wahrscheinlich auch Beugungsmaxima enthält. Andererseits legt das in unseren Versuchen gefundene Verhalten der Reflexion — kurze Wellen werden besser bei flachem Einfall, lange Wellen besser bei steilem Einfall reflektiert — die Vermutung nahe, daß eine Beziehung zwischen Wellenlänge und Einfallswinkel nach Art der Braggschen Beziehung bestehen könnte.

Über die Polarisation beim Comptoneffekt.

Von **P. Lukirsky** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Januar 1929.)

Die bekannten Eigenschaften des Comptoneffekts lassen vermuten, daß mit abnehmender Wellenlänge die Wahrscheinlichkeit der Comptonschen Streuung relativ zur „klassischen" wächst, so, daß die Streuung harter Strahlen an leichten Körpern eine vorwiegend Comptonsche sein wird. — Ausgeführte Messungen zeigten, daß die Wellenlänge der an Paraffin um einen rechten Winkel gestreuten harten Röntgenstrahlen (λ etwa 0,1 Å) um etwa 0,022 Å zunimmt. Einer reinen Comptonschen Streuung würde eine Zunahme um 0,0243 Å entsprechen. Die Übereinstimmung dieser beiden Zahlen zeigt, daß die Streuung wirklich eine fast ausschließlich Comptonsche ist. — Die Untersuchung der Richtungsverteilung der gestreuten sekundären Strahlung (tertiärer Strahlung) zeigte, daß die Strahlung weitgehend polarisiert ist, wie es die Theorie der „klassischen" Streuung fordert. Daraus folgt, daß die Intensität des Comptoneffekts in einer bestimmten Richtung, unter anderem auch von der Projektion des elektrischen Vektors auf die entsprechende Richtung abhängig ist. — Die Rückstoßelektronen beim Comptoneffekt der linear polarisierten Strahlen müssen eine bevorzugte Richtung der Emission haben, welche in der Ebene liegt, die den magnetischen Vektor der einfallenden Strahlung enthält. Von Kirchner ist eine solche Erscheinung gefunden worden, jedoch erlauben seine Versuchsbedingungen nur eine qualitative Schätzung. Quantitativ ließe sich diese Frage lösen durch Untersuchung des Comptoneffekts von harten, linear polarisierten γ-Strahlen in einer Wilsonschen Nebelkammer.

Beim Durchgang der Röntgenstrahlen durch Körper werden folgende Erscheinungen beobachtet:

1. Das einfallende Quant wirft ein Elektron von einem Energieniveau hinaus. Die Energie des Quants wird dabei zur Ablösung des Elektrons verbraucht, der Überschuß geht in die kinetische Energie $\frac{1}{2} m v^2$ des hinausgeworfenen Elektrons über, so daß

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = h \nu_0 - S.$$

ν_0 ist die Frequenz des einfallenden Quants, S die Ablösungsarbeit des Elektrons. Diese Erscheinung ist der lichtelektrische Effekt.

2. Beim Hinauswerfen eines Elektrons geht die überschüssige Energie in ein neues Quant, mit der Frequenz ν', über, wobei

$$h \nu' = h \nu_0 - S$$

(ν_0 und S haben dieselbe Bedeutung wie in der oben angeführten Formel).

Diese Erscheinung, welche analog dem Ramaneffekt für Lichtstrahlen ist, wurde von Bergen Davis* bei der Streuung von Mo K_α am Graphit beobachtet.

---

* Bergen Davis, Phys. Rev. Sept. 1928.

3. An freien oder schwachgebundenen Elektronen läßt sich der Comptoneffekt beobachten, wobei die Energie des einfallenden Quants zwischen dem Elektron und einem neuen Quant sich so verteilt, wie es die Sätze von der Erhaltung der Energie und des Impulses bei einem elastischen Zusammenstoß fordern. Die Energie des gestreuten Quants $h\nu'$ wird in diesem Falle von der Richtung, in welcher die Streuung stattfindet, bestimmt.

4. Schließlich wird noch die „klassische" Streuung beobachtet, wobei die Wellenlänge unverändert bleibt. „Klassisch" gestreute Wellen haben Phasen, welche mit der Pase der einfallenden Wellen zusammenhängen, sind also kohärent untereinander. Dadurch unterscheidet sich die „klassische" Streuung sehr wesentlich von den beiden oben beschriebenen Streuungen, der Comptonschen und Ramanschen.

Passiert ein Bündel Röntgenstrahlen einen Körper von der Dicke x, so ist die Zahl N der durchgegangenen gleich

$$N = N_0 e^{-\mu x},$$

wo N_0 die Zahl der Quanten bei $x = 0$, und μ der Schwächungskoeffizient ist.

Die Schwächung wird, wie wir sahen, durch vier verschiedene Prozesse bedingt. Den Koeffizienten μ kann man also als eine Summe darstellen:

$$\mu = \sigma_{\text{Kl.}} + \sigma_{\text{Compt.}} + \sigma_{\text{Ram.}} + \tau,$$

wo σ Koeffizienten sind, welche nicht die gestreute, sondern die durch Streuung absorbierte Energie charakterisieren.

Es entsteht nun die Frage, unter welchen Bedingungen man diese verschiedenen Erscheinungen beobachten kann, und wie groß das Verhältnis ihrer Intensitäten für einen bestimmten Winkel bei definierter Frequenz ν_0 der einfallenden Strahlen sein wird? Eine Antwort auf diese Frage läßt sich zurzeit nicht geben. Bis in die letzte Zeit wurden die drei Formen der Röntgenstrahlenstreuung nicht unterschieden, und es wurde nur der gesamte Streuungskoeffizient σ bestimmt; man berechnet τ, indem man σ von dem Schwächungskoeffizienten μ subtrahierte.

Dies ist aber nicht richtig.

Die gemessene gesamte Energie der gestreuten Strahlen σ_1 würde die Zahl der gestreuten primären Quanten nur dann richtig angeben, wenn mit der Streuung keine Änderung der Wellenlänge verbunden wäre. Die Comptonsche und Ramansche Streunng sind aber mit einer Vergrößerung der Wellenlänge verbunden, wobei ein Teil der Energie der

einfallenden Strahlung für andere Prozesse verbraucht wird. Daraus folgt, daß die gemessene Größe von σ_1

$$\sigma_1 < \sigma_{\text{Kl.}} + \sigma_{\text{Compt.}} + \sigma_{\text{Ram.}}$$

kleiner ist als die gesamte bei der Streuung verbrauchte Energie des Bündels. Darum ist die Größe τ, welche die wahre Absorption (lichtelektrischen Effekt) charakterisiert, erhalten als Differenz $\mu - \sigma_1$, nicht richtig. Der wahre Betrag von τ ist kleiner als die experimentell gefundene Differenz $\mu - \sigma_1$.

Besonders bemerkbar wird eine solche Korrektur bei der Streuung harter Strahlen, wo beim Comptoneffekt das Rückstoßelektron eine relativ große Energie erhält.

Die relative Intensität der genannten Effekte wird nicht nur von der Frequenz der einfallenden Strahlen (ν_0) abhängig sein, sondern auch von der Bindungsenergie des Elektrons (S_i) und von der Anzahl der Elektronen (Z_i) verschiedener Arten. Die Funktion wird wohl im allgemeinen eine sehr komplizierte Form haben.

Auf Grund der Ergebnisse von Compton und Skobeltzyn, welche Untersuchungen über den Comptoneffekt von Röntgen- und γ-Strahlen in der Wilsonschen Nebelkammer ausführten, kann man die Werte des wahren Absorptionskoeffizienten τ und des Streuungskoeffizienten $\sigma_{\text{Compt.}}$ vergleichen. Zählt man die Elektronen mit großer Reichweite (Photoelektronen) und diejenigen mit kleiner (Comptonsche Elektronen), so kann man das Verhältnis der Zahl dieser beiden Elektronenarten für verschiedene Frequenzen ν_0 der einfallenden Strahlung bestimmen. Die Änderung von τ mit der Frequenz ist bekannt, und so kann man von der Änderung von $\sigma_{\text{Compt.}}$ eine Vorstellung erhalten. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß $\sigma_{\text{Compt.}}$ mit wachsender Frequenz größer wird. Dirac, Gordon und Nishina* berechneten auf Grund der neuen Quantenmechanik den Zusammenhang zwischen der gesamten Intensität der Comptonschen Streuung und der Frequenz der einfallenden Strahlung. Diese Berechnungen sind aber für freie Elektronen ausgeführt, während der Comptoneffekt meistenseils an gebundenen, besonders an schwachgebundenen, Elektronen beobachtet wird. Wie die Bindung des Elektrons die Wahrscheinlichkeit des Effekts beeinflussen wird, läßt sich nicht so leicht voraussagen.

Einige Schlüsse auf das Verhältnis der betreffenden Größen kann man aus den Arbeiten von Kallmann und Mark** ziehen. Kallmann

* Nature **122**, 398, 15. Sept. 1928.

** ZS. f. Phys. **36**, 120, 1926.

und Mark verglichen die Intensitäten der unveränderten und veränderten (nach dem Comptoneffekt) Linien, bei der Streuung der Röntgenstrahlen am Lithium. Die einfallende Strahlung war entweder K_α von Zink ($\lambda = 1{,}44$ Å) oder K_α von Molybdän ($\lambda = 0{,}7$ Å). Im ersten Falle war das Verhältnis der Intensitäten $= 3$, im zweiten < 1.

Bei diesen Versuchen enthielt wohl die unveränderte Linie nicht nur die „klassisch" gestreuten Strahlen, sondern auch Strahlen, welche eine Ramansche Streuung erlitten hatten. Die gemessene Größe stellt also das Verhältnis

$$\frac{\sigma_{\text{Kl.}} + \sigma_{\text{Ram.}}}{\sigma_{\text{Compt.}}}$$

dar.

Die Resultate von Kallmann und Mark zeigen, daß die relative Intensität des Comptoneffekts mit wachsender Frequenz ebenfalls wächst. Extrapoliert man, so kann man erwarten, daß bei großen Frequenzen (harten Strahlen) der Comptoneffekt überwiegen wird.

Ist dieses wirklich so, so kann man bei der Untersuchung der Eigenschaften des Comptoneffekts mit harten Strahlen arbeiten, wobei man ohne Spektralanalyse der gestreuten Strahlen, welche die Intensität stark vermindert, auskommen kann. Wir hatten also folgende Aufgaben zu lösen:

1. zu untersuchen, ob die Streuung von harten Strahlen vorwiegend eine Comptonsche ist,

und 2., wenn dieses der Fall ist, die Eigenschaften des Comptoneffekts zu untersuchen, zuerst die Polarisation.

Messungen und Ergebnisse. Für sehr harte Röntgenstrahlen kommt nur das kontinuierliche Röntgenspektrum in Betracht, da die charakteristischen Röntgenstrahlen zu langwellig sind ($WK_\alpha \sim 0{,}2$ Å). Bei der Anwendung einer Hochspannungsanlage kann man ein kontinuierliches Röntgenspektrum bis zu $\lambda = 0{,}07$ Å erhalten.

Wir arbeiteten mit einer Wolframröntgenröhre, welche von einer Stabilivoltanlage von Siemens betrieben wurde. Die Anlage konnte 200000 Volt liefern.

Die Potentialdifferenz an der Röhre wurde mit einer Kugelfunkenstrecke gemessen.

Wenn die Röhre in der Nähe des Transformators aufgestellt wurde, konnten Potentialdifferenzen bis 190000 Volt an der Röhre erhalten werden. Meistenteils aber wurde die Röhre, aus technischen Gründen, ziemlich weit vom Transformator (in einem anderen Stock) aufgestellt;

dabei ließen Verluste in der Leitung die Potentialdifferenz an der Röhre nicht über 160000 Volt bringen.

Die kurzwellige Grenze des bei dieser Potentialdifferenz erhaltenen kontinuierlichen Spektrums lag bei $\lambda_0 = 0{,}08$ Å. Die maximale Intensität entspricht der Wellenlänge $\lambda_1 = \frac{3}{2}\lambda_0 = 0{,}12$ Å.

Zur Erhaltung eines ungefähr monochromatischen Gebietes der kurzwelligen Strahlung wurde eine Filterung des Spektrums durch kombinierte Filter — Uran (U_3O_8), Blei, Kupfer, Silber — vorgenommen. Die Filter wurden so ausgesucht, daß die gefilterten Strahlen einem engen Spektralbezirk angehörten und trotzdem noch genügend Intensität hatten, um weitere Messungen an sekundären und tertiären Strahlen zu erlauben. Bei einer solchen Filtrierung wurde die Gesamtintensität rund 4000 mal (nach der Ionisation gemessen) geschwächt.

Die Intensität der Röntgenstrahlen wurde in allen Fällen mit einer zylindrischen Intensitätskammer, welche mit einem Saitenelektrometer verbunden war, gemessen. Die Kammer ist so konstruiert, daß die Intensität des zu messenden Bündels allein bestimmt wird, während die Streustrahlen durch Bleipanzer, die die Wände der Kammer und das Elektrometer umgeben, absorbiert werden. Das die Kammer passierende Röntgenstrahlenbündel trifft weder die Wände noch die Elektroden, so daß nur reine Luftionisation gemessen wird.

Die innere Elektrode war mit dem Saitenelektrometer verbunden, welches bis auf 600 bis 800 Volt aufgeladen wurde, so daß stets der Sättigungsstrom gemessen wurde. Jedesmal nach der Messung wurde der streuende Körper entfernt, und die „natürliche Streuung" des Elektrometers gemessen. Bei sehr sorgfältigem Schutze war diese sehr klein (etwa 1 Skt. in 20 bis 25 Min.), so daß die Messungen der schwachen sekundären und tertiären Strahlung noch mit genügender Sicherheit ausgeführt werden konnten.

Die sekundären und tertiären Strahlen wurden immer unter einem rechten Winkel zur anregenden Strahlung untersucht. Die Messungen wurden bei einer Potentialdifferenz an der Röhre von 190000 und 160000 Volt ausgeführt. In diesen beiden Fällen waren die Filter, welche angewandt wurden, um eine monochromatische Strahlung zu bekommen, natürlich verschieden.

Die Monochromasie der ausgefilterten Strahlen und ihre effektive Wellenlänge wurden durch Absorption der Strahlen in Kupfer-, Silber- und Aluminiumplatten verschiedener Dicke bestimmt. Die Ergebnisse, welche bei der Potentialdifferenz 160000 Volt an der Röhre, wobei die

primäre Strahlung vorerst durch Uran, Blei und Silber filtriert wurde, erhalten wurden, sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

Absorbierende Substanz	Dicke in mm	μ/ϱ	$\lambda_{eff.}$ Å
Al	6	0,166	0,099
	8	0,165	0,098
	10	0.164	0,096
Cu	1	0,312	0,096
	3	0,311	0,096
	5	0,305	0,095
Ag	1	1,08	0,096
	2	1,02	0,094

In der ersten Spalte ist die absorbierende Substanz angeführt, in der zweiten ihre Dicke, in der dritten die gemessene Größe μ/ϱ, und in der vierten die daraus berechnete effektive Wellenlänge. Die Wellenlänge, bestimmt durch Absorption in verschiedenen Materialien in variierender Dicke, ergibt sich fast konstant. Die kleine Änderung der Wellenlänge mit wachsender Dicke der absorbierenden Substanz läßt sich folgendermaßen erklären. Die Strahlen waren durch Filter aus Schwermetall ausgesondert, so daß nur ein relativ schmaler Bezirk ausgeschnitten wurde. Die Absorption dieser Strahlen in den relativ leichten Metallen Al, Cu, Ag erfolgt mit einer geringen weiteren Filtration, da für dieses kurzwellige Gebiet der Abschwächungskoeffizient in Al, Cu, Ag relativ langsam mit wachsender Wellenlänge wächst, jedenfalls langsamer als für U und Pb.

Es ist zu bemerken, daß der so ausgefilterte Bezirk noch ziemlich breit ist. Eine weitere Verengung könnte man durch stärkeres Filtrieren erhalten, dabei würde aber die Intensität so vermindert werden, daß eine Untersuchung der schwachen tertiären Strahlen unmöglich wäre. Die Breite des ausgesonderten Bezirks läßt sich folgendermaßen schätzen: die minimale Wellenlänge ist für eine Betriebsspannung von 160000 Volt 0,08 Å, die aus der Absorption — nach Allen berechnete — 0,096 Å; der erhaltene spektrale Bezirk erstreckt sich also etwa von 0,11 bis 0,08 Å. Bei der höheren Bezirksspannung erhielten wir einen ähnlichen Bezirk, welcher nur entsprechend gegen das kurzwellige Gebiet verschoben ist.

Wie schon gesagt, kann man auf Grund einer Extrapolation der Ergebnisse von Kallman und Mark den Schluß ziehen, daß die Intensität

der Comptonschen Streuung relativ zur „klassischen“ mit abnehmender Wellenlänge wachsen wird. Eine solche Extrapolation läßt sich aber nicht einwandfrei ausführen, da die experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der Intensitäten der Comptonschen und der „klassischen“ Streustrahlung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sein kann. Die Intensität der „klassischen“ Streuung in einer bestimmten Richtung ist unter anderen gleichen Bedingungen abhängig von dem Interferenzbild, welches im übrigen Raume existiert und welches von der Wellenlänge der Strahlung abhängt. Alle betreffenden Messungen sind an festen oder flüssigen Körpern ausgeführt, wobei immer mehr oder minder scharf ausgebildete Interferenzkegel nach Debye entstehen. Es ist darum schwierig, ein Maß für die „klassische“ Streuung in einer bestimmten Richtung zu finden, insbesondere darum, weil das Bild der Interferenzen nicht nur von der Wellenlänge, sondern auch von der Vollkommenheit des Baus des zerstreuenden Körpers abhängig ist.

Das erste Ziel unserer Untersuchung war die Bestimmung, wie groß bei harten Strahlen das Übergewicht der Comptonschen Streuung ist.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß ein ausgefiltertes Röntgenstrahlenbündel auf eine Paraffinkugel fiel. Die Sekundärstrahlung wurde unter einem rechten Winkel zur Einfallsrichtung der primären Strahlen untersucht. Die Untersuchung erfolgte, ebenso wie im Falle der primären Strahlung, mittels Messung der Absorption in Cu und Ag.

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt, welche für die sekundäre Strahlung erhalten wurden, wobei die Eigenschaften der primären Strahlen denen in Tabelle 1 entsprechen.

Tabelle 2.

Absorbierende Substanz	Dicke in mm	μ/ϱ	$\lambda_{eff.}$ Å
Cu	1	0,460	0,120
	3	0,440	0,118
	5	0,425	0,117
Ag	1	1,56	0,118
	2	1,52	0,116

Wir sehen, daß die Größe μ/ϱ in allen Fällen größer ist, als im Falle der primären Strahlen, was darauf hinweist, daß bei der Streuung die Strahlen weicher werden. Der Absorptionskoeffizient ist etwa anderthalbmal größer; berechnet man daraus die effektive Wellenlänge (Spalte 4), so zeigt sich, daß die Wellenlänge im Vergleich zur effektiven Wellenlänge der Primärstrahlen um 0,022 Å zugenommen hat. Theoretisch

kann man bei einer Streuung um 90° eine Änderung der Wellenlänge, gemäß der Formel $\Delta\lambda = 0{,}0486 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$, um 0,0243 erwarten, was dem beobachteten Werte $\Delta\lambda = 0{,}022$ sehr nahe kommt.

Das Weicherwerden der Strahlen und der Wert von $\Delta\lambda$ zeigen, daß bei der Streuung der harten Röntgenstrahlen die Comptonsche Streuung stark überwiegt. Dasselbe Resultat erhält man bei den Messungen an der tertiären Strahlung, die Strahlung wird noch weicher (μ/ϱ für Cu etwa 0,7 und der Wert $\Delta\lambda$ ist ungefähr 0,02 Å). In diesem Falle aber sind die Messungen weniger genau, da man wegen der kleinen Intensitäten breite Bündel anwenden muß, so daß das Verhältnis μ/ϱ nur mit einer gewissen Ungenauigkeit bestimmt werden kann.

Das erhaltene Resultat ist mit folgenden Fehlern behaftet. Die Messungen werden innerhalb eines Raumwinkels ausgeführt, welcher die Richtung $\Theta = \frac{\pi}{2}$ umgibt; außerdem ist es nicht ausgeschlossen, daß auch im Paraffin doppelt gestreute Strahlen mitgemessen wurden. Bei unseren Versuchsbedingungen sind diese Fehler jedoch sehr klein. Wichtiger ist der Umstand, daß zur Streuung nicht eine monochromatische Linie, sondern ein Spektralbezirk kam. Wenn die Intensität (relative) des Comptoneffekts in diesem Gebiet von der Wellenlänge abhängt, so muß $\Delta\lambda$ von dem theoretischen Wert 0,0243 abweichen. Da der Versuch für $\Delta\lambda$ einen Wert gibt, welcher mit dem theoretisch berechneten sehr nahe übeinstimmt, so kann man schließen, daß die Wahrscheinlichkeit des Comptoneffekts im untersuchten Gebiet von der Wellenlänge nicht stark abhängt. Wir können also sagen, daß bei der Comptonschen Streuung eine Verschiebung des gestreuten Spektralbezirks nach dem Gebiet der größeren Wellenlängen stattfindet, ohne daß innerhalb des Bezirkes sich die Energieverteilung ändert. Nach den Theorien des Comptoneffekts, entwickelt von Dirac, Gordon und Nishina, muß gerade im untersuchten Spektralbezirk die Wahrscheinlichkeit des Comptoneffekts fast unabhängig von der Wellenlänge sein. Auch in dem Falle, daß die Röhre mit höherer Spannung betrieben wurde, sind ganz analoge Resultate erhalten worden.

Die Streuung der Röntgenstrahlen der untersuchten Wellenlängen an leichten Körpern ist also vorwiegend eine Comptonsche. Man kann also an ihr die Eigenschaften des Comptoneffekts untersuchen,

Die erste Aufgabe, welche wir uns stellten, war die Untersuchung der Polarisation der gestreuten Strahlen. Die „klassische" Theorie der

Streuung der Röntgenstrahlung fordert bekanntlich, daß bei der Streuung Polarisation auftritt. Strahlen, welche um einen Winkel von 90° gestreut sind (sekundäre), müssen linear polarisiert sein (siehe Fig. 1, E ist der elektrische Vektor der um 90° gestreuten Strahlen). Die Intensität der tertiären Strahlen, welche bei der Streuung der linear polarisierten sekundären Strahlung entstehen, wird dabei proportional dem Quadrat der Projektion des elektrischen Vektors auf die Senkrechte zur Beobachtungsrichtung sein. Für tertiäre Strahlen in der Ebene I, II, III wird die Intensität proportional $\sin^2\alpha$ sein, wo α der Winkel zwischen dem elektrischen Vektor der sekundären Strahlung und der Richtung der tertiären Strahlung ist. In der Richtung I müssen wir ein Maximum der Intensität

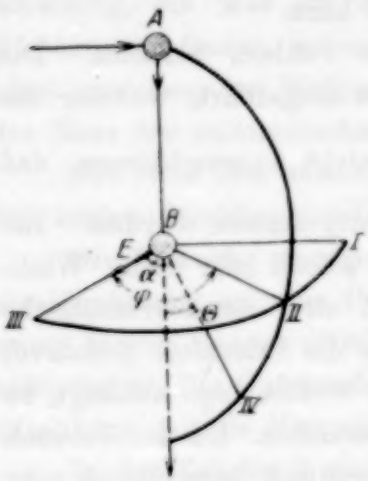


Fig. 1.

J_0 haben, in der Richtung II $\left(\alpha = \frac{\pi}{4}\right) - \frac{J_0}{2}$ und in der Richtung III die Intensität Null.

Die klassischen Untersuchungen von Barkla zeigten, daß die Streuung der Röntgenstrahlen von einer Polarisation begleitet wird. Barkla erhielt in der Richtung III eine Intensität, welche etwa 30% derjenigen in der Richtung I ausmachte. Da in seinen Versuchen die räumlichen Winkel, in welchen die Erscheinung beobachtet wurde, relativ groß waren, so kann man denken, daß beim Übergang zum räumlichen Winkel Null (parallele Bündel) J_{III} auch gleich Null wird; dies würde zeigen, daß im Falle Barklas die Polarisation der klassischen Theorie entspricht.

Bei genauer Betrachtung der Versuche von Barkla sieht man aber, daß in seinen Versuchen alle drei Streuungen, die klassische, die Comptonsche und die Ramansche, mitgewirkt haben. Die von ihm gefundenen Eigenschaften gehören also allen drei Streuungen zusammen.

Kallmann und Mark (l. c.) verglichen die Intensität der unveränderten Linie und der veränderten, welche bei der Streuung der Linie $\lambda = 1{,}44$ Å am Lithium entstehen. Die gestreuten Strahlen fielen unter einem Winkel von ungefähr 45° auf einen Steinsalzkristall; dabei entsteht in einer Richtung, etwa 90° zur Richtung der sekundären Strahlen, ein Spektrum, bestehend aus zwei Linien. Der Kristall wurde so gedreht, daß die Richtung der tertiären Strahlung sich um die Richtung der Sekundärstrahlung drehte, und es wurde die Intensität der beiden Linien in verschiedenen Lagen verglichen. Das Verhältnis der Intensitäten

blieb dabei konstant. Daraus folgt, daß die Polarisation der veränderten und unveränderten Linie dieselbe ist. Nimmt man an, daß die unveränderte Linie so polarisiert ist, wie dies die Theorie der klassischen Streuung fordert, so kommt man zum Schluß, daß die Comptonsche Streustrahlung in bezug auf die Polarisation den „klassischen" Gesetzen gehorcht. Aber auch in dieser Arbeit entsprach die unveränderte Linie wahrscheinlich nicht nur der klassischen, sondern auch der Ramanschen Streuung (siehe die zitierte Arbeit von Bergen Davis), wobei die letztere einen beträchtlichen Teil der Intensität ausmachen konnte. Dies bedingt eine Unsicherheit in der Verwertung der Ergebnisse von Kallmann und Mark, da die Comptonsche Streuung nicht direkt mit der klassischen, sondern mit den beiden anderen Streuungen verglichen wird. Außerdem muß der Ramaneffekt in diesem Falle eine starke Veränderung der Intensitätsverteilung in der unveränderten Linie hervorrufen, was natürlich die Vergleichung der Intensitäten der veränderten und unveränderten Linien sehr erschwert.

Wie oben gezeigt wurde, ist in unserem Falle die Streuung der harten Strahlen eine vorwiegend Comptonsche. Darum muß die Messung der Intensität der tertiären Strahlen in verschiedenen Richtungen ohne weiteres die Polarisation der Comptonschen Streustrahlung ergeben.

Die Messungen wurden mit der schon beschriebenen Ionisationskammer in den Richtungen I, II und III (Fig. 1) ausgeführt. Die Intensität der Strahlung in der Richtung II, J_{II} war stets innerhalb der Genauigkeit des Experiments, also innerhalb einiger Prozente, gleich der Hälfte der Intensität in Richtung I, J_I. In der Richtung III betrug die Intensität einige Prozent von J_I; z. B. ergaben sich folgende Resultate für die Strahlungsbedingungen, welche in den Tabellen 1 und 2 angegeben sind.

J_I	J_{II}	J_{III}
8,18	4,04	0,2.

Diese Ergebnisse zeigen, daß in unserem Falle eine Polarisation beobachtet wird, wie sie die klassische Streuungstheorie fordert. Da wir die Comptonsche Streustrahlung untersuchten, muß man die gefundene Polarisation ihr zuschreiben.

Es ist also die Wahrscheinlichkeit eines Comptoneffekts für linear polarisierte Strahlen abhängig nicht nur von dem Winkel Θ (Fig. 1), um welchen die Strahlen bei der Streuung abgelenkt werden, sondern auch von dem Azimut φ zwischen der Streurichtung und der Ebene, welche den elektrischen Vektor der einfallenden Strahlen enthält.

Für eine beliebige Richtung IV werden wir haben

$$J_{IV} = J_0 f(\Theta) \sin^2 \alpha,$$

wo J_0 die Intensität der einfallenden Strahlung ist, $f(\Theta)$ die Wahrscheinlichkeit, daß die Strahlen um den Winkel Θ gestreut werden, und $\sin \alpha$ ein die Polarisation berücksichtigender Faktor ist. Wie leicht ersichtlich, ist $\cos \alpha = \sin \Theta \sos \varphi$, wo φ das Azimut der Streurichtung ist. Daraus folgt

$$J_{(\Theta, \varphi)} = J_0 f(\Theta) [1 - \sin^2 \Theta \cos^2 \varphi]. \quad (1)$$

Nimmt man den Ausdruck für die linear polarisierte Strahlung in der Richtung E I und addiert zu ihm den Ausdruck (1), so erhält man die Wahrscheinlichkeit der Streuung unpolarisierter Strahlen um den Winkel Θ.

Setzt man in der letzten Formel $\Theta = \frac{\pi}{2}$, so erhält man den experimentell untersuchten Fall

$$J_{\left(\frac{\pi}{2}, \varphi\right)} = J_0 f\left(\frac{\pi}{2}\right) [1 - \cos^2 \varphi]. \quad (2)$$

Für $\varphi = \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}, 0$ erhalten wir, entsprechend $J_0 f\left(\frac{\pi}{2}\right), \frac{1}{2} J_0 f\left(\frac{\pi}{2}\right)$ und 0, und 0, welche Werte auch in einer Reihe von Messungen gefunden wurden.

Jetzt entsteht die Frage, inwieweit die von uns gefundene Polarisation mit den Forderungen der klassischen Theorie im Einklang ist. Außer der Comptonschen Streuung wirken in unseren Fällen auch selbstverständlich andere Streuungen mit. Aber die klassische Streuung gibt auch eine vollständige Polarisation. Darum kann man annehmen, daß die Existenz einer vollständigen Polarisation bei einem Gemisch von „klassisch" und nach „Compton" gestreuten Strahlen ein Beweis dafür ist, daß bei dem Comptoneffekt eine Polarisation entsteht, so wie es die klassische Theorie fordert. Etwas unaufgeklärt bleibt die Frage nach der Polarisation der Ramanschen Streustrahlung, welche auch bei unseren Messungen mitwirken konnte. Vergleicht man aber unsere Ergebnisse mit denen von Kallmann und Mark, so kann man annehmen, daß auch in diesem Falle eine Polarisation, welche der klassischen Theorie entspricht, vorliegt. (Mark und Kallmann verglichen die Intensität der „klassischen" Ramanschen Streuung mit der Comptonschen bei verschiedenen Streuwinkeln, und erhielten ein konstantes Verhältnis der Intensitäten). Eine solche Folgerung muß man aber mit Vorsicht ziehen, da unsere Kenntnisse von dem Ramaneffekt in Röntgenstrahlen sehr be-

schränkt sind, und es sich schwierig voraussehen läßt, welche Rolle er bei verschiedenen Versuchsbedingungen spielen wird.

Nach der von Dirac und Gordon gegebenen Theorie des Comptoneffekts muß die Polarisation den klassischen Gesetzen gehorchen. Nach einer von Nishina* entwickelten Theorie, welche dem streuenden Elektron ein Drehmoment zuschreibt, muß die Polarisation eine unvollständige sein. Nishina gibt die folgende Formel für die Intensität der Comptonschen Streustrahlung für $\Theta = \frac{\pi}{2}$ und beliebige φ:

$$J_{\left(\frac{\pi}{2}, \varphi\right)} = A\left[1 - \cos^2\varphi + \frac{2\alpha^2 + 2\alpha^3 + \alpha^4}{2(1+\alpha)^2}\right], \tag{3}$$

wo $\alpha = \frac{h\nu}{mc^2}$. Das Zusatzglied [vgl. mit Formel (2)] ergibt die Größe der Depolarisation. Die Messungen in der Richtung III (Fig. 1) ($\varphi = 0$) müssen also nicht die Intensität Null, sondern eine kleine Restintensität ergeben, welche durch das Zusatzglied bestimmt ist. Für unsere Versuchsbedingungen ergibt die Rechnung einige Prozente der Größe $J_{\mathrm{I}}\left(\varphi = \frac{\pi}{2}\right)$. Der experimentell bestimmte Wert von J_{III} ist etwa 2,5% von J_{I}. Daraus lassen sich aber keine Schlüsse zugunsten einer der Theorien ziehen, da die Versuchsfehler zu groß sind: erstens wird die Streuung innerhalb eines endlichen Raumwinkels untersucht und zweitens unterscheidet sich die Intensität J_{III} schon sehr wenig von der „natürlichen Streuung" des Elektrometers, so daß man nur die Größenordnung von J_{III} angeben kann. (Bei den Messungen von J_{I} oder J_{II} bildet die „natürliche Streuung" des Elektrometers nur ein kleines Korrektionsglied.) Die Frage der Polarisation ließe sich durch Untersuchung der Streuung von γ-Strahlen beantworten, da in diesem Falle das Korrektionsglied von Nishina etwa 60% des gesamten Wertes ausmacht.

Die bei dem Comptoneffekt auftretende Polarisation muß die Existenz einer bevorzugten Richtung für die Rückstroßelektronen zur Folge haben. Die Bahnen der Rückstoßelektronen liegen in einer Ebene mit der Bahn des einfallenden und gestreuten Strahles. Im ersten Falle wird sie in der Ebene AB I liegen, im zweiten Falle in der Ebene AB II. In der Richtung AB III wird es keine Rückstoßelektronen geben $\left(\text{bei } \Theta = \frac{\pi}{2}\right)$. Die Rückstoßelektronen werden also vorwiegend in der Ebene liegen, welche den magnetischen Vektor der einfallenden Strahlung enthält.

* Nature, 15. September und 24. November 1928.

Dasselbe Resultat erhalten wir auch für den Fall, daß $\Theta \neq \frac{\pi}{2}$ ist. Die Wellenlängenänderung der gestreuten Strahlen wird in diesem Falle eine andere sein, und die Elektronen werden eine andere Energie erhalten. Für einen bestimmten Winkel werden die meisten Elektronen in der Ebene AB I liegen, welche dem Azimut $\varphi = \frac{\pi}{2}$ entspricht und den magnetischen Vektor der einfallenden linear polarisierten Strahlung enthält.

Kirchner beobachtete in einer Wilsonkammer die Flugrichtung der Comptonelektronen, welche beim Durchgang linear polarisierter Röntgenstrahlen durch ein Gas entstehen, und fand, daß die Elektronen vorwiegend in der den magnetischen Vektor enthaltenden Ebene liegen. Die Bahn der Elektronen war aber bei Kirchner sehr klein (einige Millimeter) und stark gekrümmt, so daß diese Folgerung nur als ein Mittelwert aus einer sehr großen Zahl von Beobachtungen abgeleitet sein kann.

Diese Erscheinung (die Orientierung der Elektronen in einer bevorzugten Richtung) ließe sich in einer Wilsonkammer bei Anwendung von linear polarisierten γ-Strahlen beobachten. Die Strahlen kann man nach dem oben Gesagten durch Streuung unter rechtem Winkel an einem leichten Körper erhalten. Solche linear polarisierte γ-Strahlen würden Elektronenbahnen geben, welche genügend lang und fast geradlinig sein würden, so daß man eine Winkelmessung mit großer Genauigkeit ausführen könnte.

Zum Schluß möchte ich noch meinen Mitarbeitern im Staatlichen Röntgenologischen und Radiologischen Institut, den Herren K. Aglinzeff, J. Aso und Fr. S. Romanowskaja, meinen Dank für ihre Hilfe bei der Ausführung der Messungen aussprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Die Elektronen- und Ionenströme in Gasen bei niedrigen Drucken*.

Von **G. Spiwak** in Moskau.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1929.)

Von den elektrostatischen Grundgleichungen und der Stabilitätsbedingung der Gasentladung ausgehend, werden die Vorgänge zwischen zwei ebenen Elektroden bei Anwesenheit eines ionisierten Gases betrachtet (bei niedrigen Druckwerten unter 0,001 mm Hg), wobei die Ionisation durch Stöße von Elektronen erzeugt wird, die von einer Glühkathode emittiert werden. Am Anfang wird der Einfluß der Maxwellschen Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten auf den Ionisationsgrad des Gases untersucht; dann werden die Beziehungen festgestellt, welche die Anfangsverteilung der Ladungen als Funktion des Potentials sowie den positiven Ionenstrom an den einzelnen Entladungsstellen als Funktion des Potentials und der Koordinate des gegebenen Ortes für den Anfangszustand und für das stationäre Entladungsstadium ergeben. Ferner werden drei verschiedene Ausdrücke gefunden, welche eine Reihe von angenäherten Verallgemeinerungen des Child-Langmuirschen Gesetzes für den vorliegenden Fall zweier Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen liefern. Darauf wird die Potentialverteilung im Raum zwischen den Elektroden untersucht. Außerdem wird das Verhältnis des Zuwachses des Thermionenstromes im Gas zu demjenigen im Vakuum als Funktion des Druckes und des Ortspotentials berechnet und auf ein positives Ion bezogen. Der mittlere Wert dieser Größe entspricht der „Effektivität" des positiven Ions zwischen den ebenen Elektroden.

Einleitung. Wie bekannt, entstehen postive Ionen bei niedrigem Gasdruck und schwachen Thermionenströmen hauptsächlich durch Elektronenstöße, jedoch durchaus nicht durch andere Begleiteffekte der elektrischen Entladung, wie letztere im Falle eines stark angeregten und ionisierten Gases und bei relativ hohem Druck beobachtet werden**.

Diese Vorstellung vom Mechanismus der Ionisation ist grundlegend für die vom Verfasser zu entwickelnde Theorie der Entladung. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die mit Elektronen und Ionenströmen verbundenen Erscheinungen unlängst experimentell und theoretisch in den musterhaften Arbeiten von Langmuir und seinen Mitarbeitern*** untersucht worden sind. Diese Untersuchungen beziehen sich auf Druckwerte von 0,001 bis 0,075 mm Hg, wenn die von der Kathode in genügender

* Diese Arbeit wurde auf dem VI. russischen Physikertag in Moskau, August 1928, vorgetragen.

** G. Stead und R. S. Gossling, Phil. Mag. **32**, 566, 1920; G. Found, Phys. Rev. **16**, 41, 1920; G. Spiwak, ZS. f. Phys. **46**, 725, 1928.

*** I. Langmuir und H. M. Mott-Smith, Gen. Electr. Rev. **27**, 447, 538, 616, 762, 810, 1924; Phys. Rev. **28**, 727, 1926; I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **26**, 731, 1923; ZS. f. Phys. **46**, 271, 1927.

Menge emittierten Elektronen eine starke und gleichmäßige Gasionisation hervorrufen, d. h. wenn die Elektronen und Ionen nahezu die gleiche Konzentration haben, woraus dann folgt, daß das Verhältnis des Elektronenstromes und des positiven Ionenstromes nahezu der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Massen des positiven Ions und des Elektrons gleich ist. Stellen wir uns in einem derartig gleichmäßig ionisierten Gebiet eine Elektrode von geringen Dimensionen vor, welche von Langmuir Auffangelektrode oder Kollektor genannt wird. Diese Auffangelektrode wird im stark ionisierten Gas je nach der angelegten Spannung von einer Schicht positiver Ionen oder Elektronen bedeckt, welche so dicht ist, daß ihre Ladungen das Feld des Kollektors kompensieren, und dies daher keine weitere Wirkung auf die Entladung innerhalb des Gases ausübt. Aus dieser Vorstellung folgt unter anderem, daß z. B. diejenigen Ionen oder Elektronen auf den ebenen Kollektor gelangen, welche sich gerade zufällig der „Schichtgrenze" nähern. Indem man in erster Annäherung die thermische Komponente der Ionen bzw. Elektronenbewegung vernachlässigt, kann man die Bewegung der Ladungen von der äußeren Grenzschicht bis zum ebenen Kollektor einfach der Bewegung zwischen ebenen Elektroden gleichsetzen und auf die Untersuchung der Potentialverteilung innerhalb der Schicht das für den Fall von Ladungen mit gleichem Vorzeichen geltende Langmuirsche Raumladungs-$^3/_2$-Potenzgesetz anwenden, wobei der Elektrodenabstand x im Falle einer Schicht als „Dicke" derselben zu interpretieren ist. Eine Reihe der von Langmuir und Mott-Smith abgeleiteten Formeln verknüpft mehrere sich auf den inneren Mechanismus beziehende Größen, so die Anzahl der Ladungsträger von verschiedenem Vorzeichen, die thermische Geschwindigkeit (Temperatur) der Elektronen, das Raumpotential des Gases usw. mit solchen Größen, welche mit Hilfe der Auffangelektrode gemessen werden können. Durch Bestimmung der Geschwindigkeit der Elektronen fand Langmuir, daß sie abnorm hohen Temperaturen (von 20 000 bis 80 000° K) entspricht und weit größer ist als diejenige, welche das Elektron durch das Durchlaufen des Potentialunterschiedes von der Kathode bis nahe an den Kollektor erhalten könnte. Wie die von ihm mitgeteilte Tabelle* zeigt, werden so abnorm hohe Temperaturen bei niedrigem Druck nur bei relativ hohen Stromstärken (mehr als 15 mA) beobachtet und finden einen günstigen Boden zu ihrem Auftreten im Falle von Röhren von großen Dimensionen, so daß man schließen darf, daß dieser Effekt im

* I. Langmuir, ZS. f. Phys. **46**, 271, 1927.

Falle schwacher Ströme und kleiner Röhren nicht vorhanden ist. Wie die Langmuirschen Versuche zeigen, ist der positive Ionenstrom auf den Kollektor von der negativen Spannung der Auffangelektrode unabhängig, und dies besagt, daß die Dicke der Schicht bei wachsender Spannung zunehmen muß, wie das von der Raumladungsgleichung verlangt wird. So führt Langmuir z. B. Daten im Falle schwacher Entladungsströme (3 mA), bei 0,006 mm Hg Druck und dem Kollektorpotential von — 30 Volt an, wobei sich für die „Dicke" der Schicht der Wert von 0,8 cm ergibt. Wie seine Messungen am elektrischen Bogen in Quecksilberdampf zeigen, welche er mit zylindrischen Kollektoren ausführte, wächst die Dicke der Schicht bei abnehmender Ionisationsintensität. Die bei kleinem Elektrodenabstand anfänglich gemachte Voraussetzung, daß bei Potentialänderung des Kollektors die Ausbreitung der Schichtgrenze im Vergleich zu den Dimensionen der Entladungsröhre unbedeutend sei, ist nicht mehr zutreffend. Selbst wenn man, wie Langmuir und Mott-Smith es tun, den Grenzfall betrachtet, wenn die Schichtgrenze sich in die Unendlichkeit entfernt, ist es notwendig, der Entstehung neuer Ladungen in dieser verallgemeinerten Schicht Rechnung zu tragen. Experimentelle Hinweise darauf, daß in einzelnen Fällen eine merkliche Korrektur auf Ionisation innerhalb der Schicht, selbst wenn die Schicht von kleinen Dimensionen ist, gemacht werden muß, findet man in der Arbeit von Morse und Uyterhoeven*, welche nachwiesen, daß ein ebener Kollektor bei Neonentladung stärkere Ströme auffängt, als dies aus den Gleichungen von Langmuir und Mott-Smith folgt. Nach der Auffassung von Morse und Uyterhoeven erklärt sich diese Abweichung von der Theorie daraus, daß eben die Neubildung von Ionen innerhalb der Schicht vernachlässigt wurde; und zwar beziehen sich die Versuche und Berechnungen der genannten Autoren auf den Fall sehr intensiver Gasionisation (Entladungsstrom 450 mA, Druck 0,02 mm Hg). Dabei gelangen diese Autoren zu dem Schluß, daß die Neubildung der Ionen in der Schicht auf die in die Schicht diffundierenden metastabilen Atome zurückzuführen ist, welche dann durch die Bogenemission ionisiert werden.

Die von dem Verfasser der vorliegenden Abhandlung behandelte Aufgabe bezieht sich ebenfalls auf die in der „Schicht" auftretenden Erscheinungen, wenn wir nur zwei Elektroden mit kleinem Abstande haben. Der Verfasser bezieht seine Erörterungen und Berechnungen auf

* P. M. Morse und W. Uyterhoeven, Phys. Rev. **31**, 827, 1928.

den Fall schwacher Ionisation und niedrigen Gasdruckes (unter 0,001 mm Hg); außerdem muß er es im Gegensatz zu Morse und Uyterhoeven mit einer „Schicht" von bedeutenden Dimensionen zu tun haben (wie oben erläutert wurde), welche naturgemäß von einer Elektrode zur anderen sich hinziehend aufzufassen ist. In diesem Raume befinden sich sowohl von der Kathode emittierte Elektronen als auch in ihm entstehende Ionen, während Morse und Uyterhoeven die Erscheinungen bei Vorhandensein von Ladungen von nur einem Vorzeichen in der Schicht betrachten. Außerdem verzichtet der Verfasser auf die Voraussetzung der Gleichmäßigkeit der Gasionisation, welche eine bestimmte Beziehung zwischen dem Ionenstrom und dem Elektronenstrom zur Folge hätte. Da der Mechanismus der Ionisation bei schwachen Elektronenströmen und niedrigem Druck sich im Vergleich z. B. mit den die Ionisation bei Morse und Uyterhoeven hervorrufenden Erscheinungen einfacher gestaltet, so fällt die Notwendigkeit fort, bei der Lösung unserer Aufgabe empirische Konstanten zu verwenden oder spezielle Versuche auszuführen.

§ 1. Der Grad der Gasionisation und der Einfluß der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen auf ihn. Stellen wir uns zwei parallele ebene Metallelektroden vor, von denen die eine soweit zum Glühen gebracht ist, daß sie Elektronen emittiert, welche mit gewissen, von der Temperatur der Elektrode abhängenden Anfangsgeschwindigkeiten herausfliegen; die andere sei positiv geladen, und zwar bis zu einem im Vergleich mit der ersten Elektrode nicht hohen Potential, so daß kein Sättigungsstrom vorhanden ist. Die Elektroden befinden sich in einem Gas oder Metalldampf, der auf die Stärke des Sättigungsstromes keinen oder nur geringen Einfluß ausübt.

Im gegebenen Falle sind zwischen den ebenen Elektroden drei Gebiete zu unterscheiden (Fig. 1).

I. Gebiet: zwischen der Kathode und der Fläche des Potentialminimums, welches wir mit V_m bezeichnen, wobei $V_m < 0$ ist. In diesem Gebiet findet infolge der geringen Elektronengeschwindigkeiten keine Ionisation statt, die positiven Ionen werden durch den Ionenstrom aus den höherliegenden Gebieten beigeführt. Die aus der Kathode austretenden Elektronen werden in diesem Gebiet verzögert und bewegen sich hin und her, während die Bewegung der positiven Ionen zur Kathode, nachdem sie die Fläche des Potentialminimums passiert haben, verzögert wird, jedoch können die Ionen nicht umkehren, da sie mindestens die der

Gasionisation entsprechende Potentialdifferenz durchlaufen haben, welche $|V_m|$ übertrifft.

Das Gebiet II liegt zwischen der Fläche des Ionisationspotentials des Gases V_i und der Fläche des Potentialminimums V_m. Innerhalb dieses Gebiets bewegen sich die Elektronen und die Ionen in entgegengesetzter Richtung, wobei keine neuen Ionen entstehen, sondern nur Ionen aus dem höher liegenden Gebiet herkommen. Wir bezeichnen das Potential einer Fläche innerhalb dieses Gebiets mit V', so daß $V_i \geqq V' \geqq V_m$.

Das Gebiet III liegt zwischen der Anode, deren Potential V_a ist, und der Fläche des Ionisationspotentials V_i. In diesem Gebiet können überall Ionen entstehen. Wir bezeichnen das Potential an der Stelle, wo ein Ion entstand, mit V_x, das Potential an einem beliebigen Ort dieses Gebiets mit V, so daß $V_a \geqq V_x \geqq V_i$ und $V_a \geqq V \geqq V_i$ und für jedes einen beliebigen Punkt passierende Ion jedenfalls $V_x \geqq V$ ist.

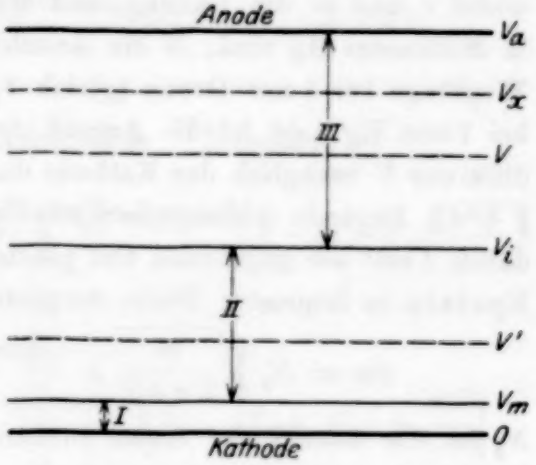


Fig. 1. Schematische Darstellung der drei Entladungsgebiete.

Wenn ein Elektron in das Gebiet III gelangt, nachdem es eine das Ionisationspotential übertreffende Potentialdifferenz durchlaufen hat und auf ein Molekül stößt, kann es dies ionisieren. Die unter dem Namen „Ionisationswahrscheinlichkeit des Elektronenstoßes“ bekannte Funktion* wird bei nicht großen Potentialdifferenzen durch die Beziehung

$$\varphi(V) = b_1 (V - V_i) \qquad (1)$$

genügend streng ausgedrückt, wobei b_1 für jedes einzelne Gas konstant ist**. Das Elektron kann die zur Ionisation erforderliche Geschwindigkeit als Summe von zwei Teilen erhalten: ein Teil wird durch das elektrische Feld hervorgerufen und der andere rührt von der bei der Emission vorhandenen Anfangsgeschwindigkeit her. Untersuchen wir, in welcher Weise die nach dem Maxwellschen Gesetz verteilten Anfangsgeschwindig-

* K. T. Compton und C. C. van Voorhis, Phys. Rev. **26**, 436, 1925; **27**, 724, 1926 (siehe S. 730, Fig. 6).

** Vgl. die Tabelle der Konstanten b_1 für verschiedene Gase am Schlusse der Abhandlung ($b_1 = 300\, b$).

keiten der Elektronen den Grad der Gasionisation beeinflussen (unter letzterem verstehen wir die Anzahl der auf 1 cm³ pro Sekunde entstehenden Ionen).

Für die Raumdichte $d\varrho_0'$ der in 1 cm³ in 1 sec von einer Elektronengruppe, deren zur Kathode normalen Geschwindigkeitskomponenten zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegen, erzeugten positiven Ionen schreiben wir

$$d\varrho_0' = e p N f(\xi) d n. \tag{2}$$

$f(\xi)$ ist die Ionisationswahrscheinlichkeit als Funktion der Elektronengeschwindigkeit ξ. Durch Substitution aus (1) erhalten wir:

$$f(\xi) = \frac{b_1}{e}\left(\frac{m\xi^2}{2} - eV_i\right), \tag{3}$$

wobei e und m die Ladung und Masse des Elektrons, p der Gasdruck in Millimeter Hg sind, N die Anzahl der Stöße eines Elektrons auf 1 cm Weglänge bei 1 mm Druck (gleich $1/\lambda_0$); λ_0 die mittlere freie Weglänge bei 1 mm Hg; dn ist die Anzahl der Elektronen, welche die Potentialdifferenz V bezüglich der Kathode durchlaufen haben, die zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegende Anfangsgeschwindigkeit hatten und in der Zeiteinheit durch 1 cm³ am gegebenen Ort passieren. Diese letztere Zahl dn ist von Epstein in folgender Weise dargestellt worden*.

$$dn = N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}}\, \varepsilon^{-\frac{e}{kT}(\psi+\varphi+V_m-V)}\, \varepsilon^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} \xi\, d\xi. \tag{4}$$

N_0 ist die Anzahl der freien Elektronen pro 1 cm³ der Kathode, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur der Kathode, ψ die Austrittsarbeit des Elektrons in äquivalenten Volt ausgedrückt, φ die verzögernde Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Fläche des Potentialminimums, $V - V_m$ die Potentialdifferenz zwischen der gegebenen Fläche des Gebiets III ($V \geqq V_m$) und dem Potentialminimum, ε die Basis der natürlichen Logarithmen.

Bei Benutzung der Gleichung (4) nehmen wir an, daß der Strom durch die Raumladung der Elektronen begrenzt ist, sowie daß der Gasdruck so klein ist, daß die durch die Geschwindigkeitsabnahme einiger Elektronen bei Anregung und Ionisation des Gases hervorgerufene Ausscheidung von Elektronen, welche pro Sekunde die Anode erreichen, im Vergleich zur Gesamtzahl der aus der Kathode austretenden Elektronen unbedeutend ist. Die Substitution von (3) und (4) in (2) ergibt:

$$d\varrho_0' = p N b_1 N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}}\, \varepsilon^{-\frac{e}{kT}(\psi+\varphi+V_m-V)}\, \varepsilon^{-\frac{m\xi^2}{2kT}} \xi\left(\frac{m\xi^2}{2} - eV_i\right) d\xi.$$

* P. S. Epstein, Verh. D. Phys. Ges. **21**, 85, 1919.

Indem wir von der Minimalgeschwindigkeit, mit der das Elektron in das Gebiet III gelangen kann, bis ∞ integrieren, erhalten wir für die Zahl der Ionen, welche durch die Elektronen mit allen möglichen Geschwindigkeiten erzeugt wird, die wir einfach Ionisationsgrad nennen wollen:

$$\varrho_0' = p N b_1 N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}}\, \varepsilon^{-\frac{e}{kT}(\psi+\varphi+V_m-V)} \int_{\sqrt{\frac{2e}{m}(V-V_m)}}^{\infty} \varepsilon^{-\frac{m\xi^2}{2kT}}\, \xi \left(\frac{m\xi^2}{2} - eV_i\right) d\xi \qquad (5)$$

Das Integral in (5) zerfällt in zwei Integrale. Das erstere dieser Integrale finden wir durch teilweise Integrierung:

$$\int_{\sqrt{\frac{2e}{m}(V-V_m)}}^{\infty} \frac{m}{2}\, \varepsilon^{-\frac{m\xi^2}{2kT}}\, \xi^3\, d\xi = \frac{kT}{m}\, \varepsilon^{-\frac{e}{kT}(V-V_m)} [e(V-V_m) + kT].$$

Das zweite Integral berechnen wir unmittelbar. Demnach ist

$$\int_{\sqrt{\frac{2e}{m}(V-V_m)}}^{\infty} \varepsilon^{-\frac{m\xi^2}{2kT}}\, \xi \left(\frac{m\xi^2}{2} - eV_i\right) d\xi = \frac{ekT}{m}\, \varepsilon^{-\frac{e}{kT}(V-V_m)} \left[V - (V_i + V_m) + \frac{kT}{e}\right].$$

Substitution in (5) ergibt:

$$\varrho_0' = \frac{p N b_1 e k T N_0}{m} \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}}\, \varepsilon^{-\frac{e}{kT}(\psi+\varphi)} \left[V - (V_i + V_m) + \frac{kT}{e}\right].$$

Da nun

$$e N_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\, \varepsilon^{-\frac{e\psi}{kT}} = i_0,$$

wobei i_0 der Sättigungselektronenstrom ist, so erhalten wir

$$\varrho_0' = p N b_1 i_0\, \varepsilon^{-\frac{e\varphi}{kT}} \left[V - (V_i + V_m) + \frac{kT}{e}\right]. \qquad (6)$$

Die Gleichung (6) ergibt die pro Sekunde in 1 cm³ an einem Orte mit dem Potential V entstehenden positiven Ionen, wobei der Einfluß der Maxwellschen Verteilung und der verzögernden Wirkung des Feldes in $i_0\, \varepsilon^{-\frac{e\varphi}{kT}}$ hervortritt und durch die Glieder $\frac{kT}{e}$ und V_m charakterisiert wird. ϱ_0' hängt vom Gasdruck p ab, der direkt als Faktor auftritt und außerdem auf φ einwirkt, weil letzteres bei Druckzunahme abnimmt. Die Beziehung (6) darf man anwenden, solange die Ungleichung

$$V + \frac{kT}{e} \geqq V_i + V_m$$

besteht, was aus der Ausgangsgleichung (1) folgt, welche gültig bleibt, solange $V \geqq V_i$ ist. Die Gleichung (6) gibt auch noch keinen merklichen Fehler, wenn wir uns nur bei relativ hohen V nicht weit von dem Gebiet entfernen, innerhalb dessen die Ionisationswahrscheinlichkeit eine lineare Funktion von $V - V_i$ ist. Für die Fälle

$$\frac{kT}{e} - V_m \ll V - V_i$$

vereinfacht sich der Ausdruck für ϱ_0' folgendermaßen:

$$\varrho_0' = p N b_1 J (V - V_i), \tag{7}$$

wobei

$$J = i_0 \varepsilon^{-\frac{e\varphi}{kT}}.$$

Drücken wir V und V_i nicht in absoluten Einheiten, sondern in Volt aus, so geht b_1 in b über, und indem wir dann ϱ_0 für ϱ_0' setzen, erhalten wir den Ionisationsgrad in denselben Einheiten, in denen der Elektronenstrom gemessen wird.

$$\varrho_0 = p N b J (V - V_i). \tag{7'}$$

Im folgenden werden wir bei Benutzung der Gleichung (7') die Maxwellsche Verteilung der Elektronen und den negativen Potentialgradienten an der Kathode vernachlässigen und demnach unter J den von φ unabhängigen Elektronenstrom verstehen.

§ 2. Der Ionenstrom und die Raumladungsdichte der positiven Ionen. Nachdem wir den Ionisationsgrad bestimmt haben, können wir aus der Stabilitätsbedingung der Gasentladung für positive Ladungen*

$$\varrho_0 - \frac{\alpha_*}{e} \varrho_1 \varrho_2 + \frac{d}{dx} J_n = 0 \tag{8}$$

die Ionenstromstärke ermitteln; α_* bezeichnet den Rekombinationskoeffizienten der Elektronen und positiven Ionen, ϱ_1 und ϱ_2 die Raumladungsdichte derselben, J_n den Ionenstrom in dem Punkte, dessen Koordinate x von der Kathode ab gezählt wird. Vor J_n setzen wir das positive Vorzeichen, weil die x-Achse entgegengesetzt J_n gerichtet ist. Die Beziehung (8) drückt die Tatsache aus, daß die Bildung der Ionen und deren Verschwinden durch Rekombination und Fortführung durch den Strom sich gegenseitig kompensieren. Das Aufstellen einer (8) analogen Beziehung für die Elektronen ist überflüssig, da der Ausdruck

---

* J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases III, S. 65, 1903; R. Seeliger, Physik der Gasentladungen.

für den Elektronenstrom als Funktion des Potentials unter der Voraussetzung, daß sich die Hauptmenge der Elektronen bei niedrigem Gasdruck frei bewegt, bekannt ist; die Bildung neuer Elektronen zwischen den Elektroden dürfen wir vernachlässigen, da ihre Masse im Verhältnis zu derjenigen der Ionen verschwindend klein ist, die neuentstandenen Elektronen demnach durch das Feld viel schneller vorgetrieben werden und die Potentialverteilung durch sie nicht wesentlich beeinflußt wird. Wir lösen unsere Aufgabe durch schrittweise Annäherung. Es soll die Anfangsverteilung des Potentials, aus der wir den Anfangswert der Raumladungsdichte der positiven Ionen berechnen wollen, lediglich den Raumladungen der Elektronen entsprechen. Die zustandekommende Ionisation erhöht das Potential in jedem Punkte des Entladungsraumes, wodurch der Elektronenstrom verstärkt wird. Wie wir weiterhin in §§ 3 und 4 sehen werden, entspricht dem sich nun stabilisierenden verstärkten Strom eine geänderte Potentialverteilung. So haben wir anfangs

$$x = \frac{x_a}{V_a^{3/4}} V_x^{3/4} \quad \text{und} \quad dx = \frac{3}{4} \frac{x_a}{V_a^{3/4}} V_x^{-1/4} dV_x, \tag{9}$$

wobei V_x den in § 1 angegebenen Wert hat. Unter Vernachlässigung der Rekombination erhalten wir aus (8) den Ionenstrom J_n in der Form

$$J_n = -\int_{x_a}^{x} \varrho_0 dx = \int_{x}^{x_a} \varrho_0 dx. \tag{10}$$

Wie oben gesagt, verstehen wir unter J den aus (7') sich in erster Annäherung ergebenden Elektronenstrom J_0 im Vakuum. Aus der Stabilitätsbedingung (8) folgt demnach, daß alle Ionen, welche zwischen x_a und x in der Zeiteinheit entstanden sind, an dem Ionenstrom im Punkte x teilnehmen. Setzen wir im Ausdruck für ϱ_0 (7') die Variable V_x statt V, so erhalten wir aus (10)

$$J_n = \frac{3\,p\,b\,J_0\,x_a}{4\,\lambda_0\,V_a^{3/4}} \int_{V}^{V_a} (V_x - V_i)\, V_x^{-1/4} dV_x$$

$$= \frac{3\,p\,b\,J_0\,x_a}{4\,\lambda_0\,V_a^{3/4}} \left[\left(\frac{4}{7} V_a^{7/4} - \frac{4}{3} V_i V_a^{3/4}\right) - \left(\frac{4}{7} V^{7/4} - \frac{4}{3} V_i V^{3/4}\right)\right]. \tag{11}$$

So liefert (11) den Strom J_n im Gebiet III in erster Annäherung unter Vernachlässigung des Einflusses der positiven Ionen auf die Potentialverteilung. J_n ist also Funktion des Potentials V, am gegebenen Ort dargestellt. J_n wächst bei abnehmenden V und wird gleich Null bei $V = V_a$. In § 4 soll dem Einfluß der positiven Ionen auf das Potential

in dem Raum zwischen den Elektroden Rechnung getragen werden. Der Strom und die Raumladungsdichte der Ionen werden, wie aus (10) folgt, aus den an dem Ort entstandenen sowie aus den an höher liegenden Stellen an den Ort hingeführten Ionen als Summanden zusammengestellt. Daher ist zwischen der Raumladungsdichte ϱ_2 und dem Ionisationsgrad ϱ_0 zu unterscheiden. Für das Element der Raumladungsdichte der Ionen $d\varrho_2$ schreiben wir:

$$d\varrho_2 = \frac{dJ_n}{\eta} = \frac{\varrho_0 dx}{\sqrt{\frac{2e}{300M}(V_x - V)}},$$

wobei η die Geschwindigkeit in Zentimeter/Sekunden, M die Masse des Ions bedeutet. Indem wir nach x bis zur Anode integrieren, finden wir für die Raumladungsdichte der Ionen im Punkte x

$$\varrho_2 = \int_x^{x_a} \frac{\varrho_0 dx}{\sqrt{\frac{2e}{300M}(V_x - V)}}$$

oder

$$\varrho_2 = \frac{3 p b J_0 x_a \sqrt{300M}}{4 V_a^{3/4} \lambda_0 \sqrt{2e}} \left[(V_a - V)^{1/2} (2 V_a^{3/4} - 2 V_i V_a^{-1/4}) \right.$$

$$\left. - \frac{3}{2} \int_V^{V_a} (V_x - V)^{1/2} V_x^{-1/4} dV_x - \frac{V_i}{2} \int_V^{V_a} (V_x - V)^{1/2} V_x^{-5/4} dV_x \right]. \quad (12)$$

Die Beziehung (12) zeigt, daß für $V = V_a$

$$\varrho_2 = 0 \quad (13)$$

ist. Die in (12) auftretenden Integrale können nicht durch eine endliche Anzahl von Elementarfunktionen ausgedrückt werden. Jedoch läßt sich der Ausdruck für die Raumladungsdichte (12) im Gebiet III nahe bei der Anode vereinfachen, und zwar folgendermaßen:

$$(V_x - V)^{1/2} = (V_a - V)^{1/2} \left(1 - \frac{V_a - V_x}{V_a - V}\right)^{1/2}.$$

Bei hohen Werten von V, die sich wenig vom V_a unterscheiden, dürfen wir $V_x = V_a$ setzen und erhalten dann für den Ausdruck (12) folgenden Näherungswert:

$$(\varrho_2)_a = \frac{3 p b J_0 x_a \sqrt{300M}}{2 V_a^{3/4} \lambda_0 \sqrt{2e}} (V_a - V)^{1/2} (V^{3/4} - V_i V^{-1/4}), \quad (14)$$

welcher auch der Grenzbedingung (13) genügt. Für $V = V_i$ würde sich $(\varrho_2)_a = 0$ ergeben, was dem Tatbestand nicht entspricht. Dieser Widerspruch rührt daher, daß (14) nicht auf solche Werte von V angewendet werden darf, welche sich wesentlich von V_a unterscheiden. Für solche von V_a sich wesentlich unterscheidende Werte von V kann man den im Integral von ϱ_2 in (12) entsprechenden Ausdruck $(V_x - V)^{1/2}$ in eine gleichmäßig konvergierende Potenzreihe zerlegen, da $V_x \geqq V$ ist, und gliedweise integrieren. Die Reihe für das zweite Integral in (12) konvergiert schneller und man kann sich auf eine etwas kleinere Gliederzahl beschränken. Statt (12) erhalten wir dann für die Raumladungsdichte der Ionen:

$$\varrho_2 = \frac{3\,p\,b\,J_0\,x_a\sqrt{300\,M}}{4\,V_a^{3/4}\lambda_0\sqrt{2\,e}}\,[A_*(V_a - V)^{1/2} + BV - CV^2 - DV^3 - EV^4 - GV^5 - QV^6 - \cdots - FV^{5/4} + LV^{1/4} - M_0], \quad (15)$$

wo

$$A_* = (2\,V_a^{3/4} - 2\,V_i\,V_a^{-1/4}), \quad B = \left(3\,V_a^{1/4} - \frac{0{,}3333\,V_i}{V_a^{3/4}}\right),$$

$$C = \left(\frac{0{,}25}{V_a^{3/4}} + \frac{0{,}0357\,V_i}{V_a^{7/4}}\right), \quad F = 1{,}4453, \quad D = \left(\frac{0{,}0536}{V_a^{7/4}} + \frac{0{,}0114\,V_i}{V_a^{11/4}}\right),$$

$$E = \left(\frac{0{,}0213}{V_a^{11/4}} + \frac{0{,}0052\,V_i}{V_a^{15/4}}\right), \quad L = 2{,}392\,V_i, \quad M_0 = (2\,V_i\,V_a^{1/4} + 1{,}2\,V_a^{5/4}),$$

$$G = \left(\frac{0{,}0109}{V_a^{15/4}} + \frac{0{,}0027\,V_i}{V_a^{19/4}}\right), \quad Q = \left(\frac{0{,}0081}{V_a^{19/4}} + \frac{0{,}0036\,V_i}{V_a^{23/4}}\right)$$

sind. Die Beziehung (15) genügt ebenfalls der Grenzbedingung (13). Dem Ausdruck (10) analog, welcher für das Gebiet III gilt, kann für das Gebiet II der Ausdruck für die Ionenstromstärke J_n' gefunden werden, welcher sich von (10) dadurch unterscheidet, daß jetzt die unteren Grenzwerte fixiert und x_i bzw. V_i gleich sind, weil im Gebiet II keine neuen Ionen entstehen.

$$J_n' = -\int_{x_a}^{x} \varrho_0\,dx = \int_{x}^{x_a} \varrho_0\,dx = \text{Const.} \quad (10')$$

Vertauschen wir in (7') J mit J_0, die Variable x mit V_x, wie früher im Gebiet III, so erhalten wir

$$J_n' = \frac{3\,p\,b\,J_0\,x_a}{4\,\lambda_0 V_a^{3/4}}\left(\frac{4}{7}\,V_a^{7/4} + \frac{16}{21}\,V_i^{7/4} - \frac{4}{3}\,V_i\,V_a^{3/4}\right). \quad (16)$$

Bei $V = V_i$ geht der sich auf das Gebiet III beziehende Ausdruck in (16) über. Die Raumladungsdichte ϱ_2' im Gebiet II stellt sich als Integral mit dem unteren Grenzwert V_i für V_x dar:

$$\varrho_2' = \int_{x_i}^{x_a} \frac{\varrho_0 dx}{\sqrt{\frac{2e}{300M}(V_x - V')}} = \frac{3pbJ_0 x_a \sqrt{300M}}{4 V_a^{3/4} \lambda_0 \sqrt{2e}} \int_{V_i}^{V_a} \frac{(V_x - V_i) V_x^{-1/4}}{(V_x - V')^{1/2}} dV_x$$

oder

$$\varrho_2' = \frac{3pbJ_0\sqrt{300M}}{4 V_a^{3/4}\lambda_0\sqrt{2e}} \Big[(V_a - V')^{1/2} (2 V_a^{3/4} - 2 V_a^{-1/4} V_i) - \frac{3}{2} \int_{V_i}^{V_a} (V_x - V')^{1/2} V_x^{-1/4} dV_x - \frac{V_i}{2} \int_{V_i}^{V_a} (V_x - V')^{1/2} V_x^{-5/4} dV_x \Big]. \quad (17)$$

Im folgenden werden wir die Gebiete I und II zur Vereinfachung als ein einziges Gebiet II betrachten, weil wir unsere Aufgabe dahin begrenzen, daß wir ein allgemeineres Gesetz als dasjenige der $^3/_2$-Potenzraumladungsgesetz suchen. An der Kathode erhalten wir, da hier $V' = 0$ ist, folgenden Ausdruck:

$$(\varrho_2')_k = \frac{3pbJ_0 x_a \sqrt{300M}}{4 V_a^{3/4} \lambda_0 \sqrt{2e}} \left(\frac{4}{5} V_a^{5/4} + 3{,}2\, V_i^{5/4} - 4 V_i V_a^{1/4} \right). \quad (18)$$

Mit (17) verfahren wir wie mit (12) und erhalten durch Reihenzerlegung ($V_a > V'$) und gliedweise Integration:

$$\varrho_2' = \frac{3pbJ_0 x_a \sqrt{300M}}{4 V_a^{3/4} \lambda_0 \sqrt{2e}} [A_1 V' + B_1 V'^2 + C_1 V'^3 + D_1 V'^4 + \cdots + J_*], \quad (19)$$

wo

$$A_1 = \left(2 V_a^{1/4} - 2{,}667\, V_i^{1/4} + \frac{0{,}6667\, V_i}{V_a^{3/4}} \right),$$

$$B_1 = \left(\frac{0{,}25}{V_i^{1/2}} - \frac{0{,}25}{V_a^{1/2}} - \frac{0{,}25}{V_a^{3/4}} + \frac{0{,}2143\, V_i}{V_a^{7/4}} + \frac{0{,}0357}{V_i^{3/4}} \right),$$

$$C_1 = \left(\frac{0{,}0114}{V_i^{7/4}} + \frac{0{,}1191\, V_i}{V_a^{11/4}} - \frac{0{,}1786}{V_a^{7/4}} + \frac{0{,}0536}{V_i^{7/4}} \right),$$

$$D_1 = \left(\frac{0{,}0261}{V_i^{11/4}} - \frac{0{,}0994}{V_a^{11/4}} + \frac{0{,}0729\, V_i}{V_a^{15/4}} \right),$$

$$J_* = (0{,}8\, V_a^{5/4} + 3{,}2\, V_i^{5/4} - 4 V_i V_a^{1/4}),$$

welcher Ausdruck für $V' = 0$ in (18) übergeht. Die Ausdrücke für den Ionenstrom in den Gebieten III und II, (11) und (16), sowie für die Raumladungsdichte der positiven Ionen in denselben Gebieten, (14), (15), (18), (19), stellen nur dann einen stationären Zustand dar, wenn der Druck so niedrig ist, daß die entstandenen positiven Ionen beinahe gar nicht den Strom ändern, der im Vakuum zustande käme, d. h. daß die Ionen die Potentialverteilung so gut wie gar nicht ändern, und man die von einer solchen Potentialerhöhung herrührende Bildung von Ionen gegen die im Grundstrom J_0 der Elektronen entstandenen Ionen vernachlässigen darf.

Es wird weiterhin (§ 4) für den Fall, daß der Druck so hoch ist, daß die durch Ionisation hervorgerufene Stromänderung bedeutend ist, oder wenn man noch genauere Ausdrücke der Ionenströme und der Raumladungsdichten finden will, gezeigt, wie ein neuer Stabilitätswert des Potentials an jedem Punkte gefunden werden kann, welcher dann bei der Substitution von V und V' für die Variable x in (10) und (10′) zu benutzen ist. Außerdem darf nicht vergessen werden, daß auch J aus dem endgültig stabilisierten Zustand berechnet und in (12), (14), (15), (17), (18), (19) eingesetzt werden muß. Fig. 2 stellt die Verteilung von ϱ_2/C_* und ϱ_2'/C_* als Funktion des Potentials dar. Sie ist aus (15) und (19) für $V_a = 20$ Volt und $V_i = 10{,}4$ Volt berechnet, wobei

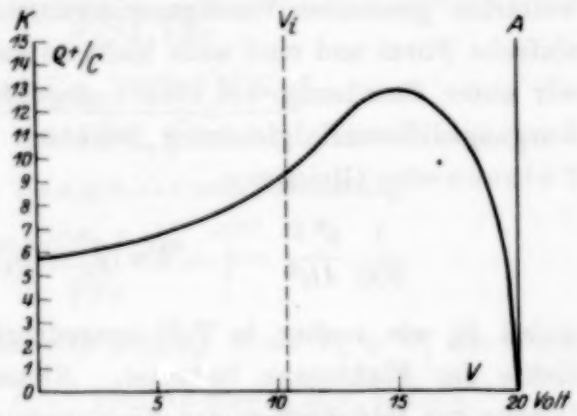


Fig. 2. Relative Verteilung der Raumladungsdichte der positiven Ionen im Anfangsstadium der Entladung. $V_a = 20$ Volt, $V_i = 10{,}4$ Volt, $x_a = 0{,}5$ cm.

$$C_* = \frac{3\,p\,b\,J_0\,x_a\sqrt{300\,M}}{4\,V_a^3 \cdot \lambda_0\sqrt{2\,e}}.$$

Diese Kurve in Fig. 2 gibt eine der Anfangsverteilung der Raumladungsdichte proportionale Größe. Wir sehen, daß die Raumladungsdichte bis zu einem bestimmten zwischen der Fläche des Ionisationspotentials und der Anode liegenden Orte wächst, um dann von hier an in der Richtung zur Anode schnell abzunehmen, obgleich der Ionisationsgrad des Gases gemäß (7′) wächst. Die Ursache dieser beim ersten Anblick merkwürdigen Tatsache liegt darin, daß die Raumladungen in jedem Augenblick

nicht nur von den am Orte gebildeten Ionen herrühren, sondern auch von allen denen, welche vorbeikommen und näher zur Anode gebildet worden sind. Das Maximum muß einem Punkte entsprechen, wo einerseits der Ionisationsgrad hoch ist und andererseits die Ionen noch keine große Geschwindigkeit unter dem Einfluß des elektrischen Feldes erreicht haben.

§ 3. Die Integrierung der Poissonschen Gleichung und der Elektronenstrom im ionisierten Gas. Um die erste Verallgemeinerung des Gesetzes $^3/_2$ in einfacher Weise zu gewinnen, werden wir mit einer dem mittleren Werte der Raumladungsdichte der positiven Ionen naheliegenden Größe, und zwar mit einer der Fläche des Ionisationspotentials entsprechenden Raumladungsdichte operieren. Wir betrachten unsere Lösung als bequeme und anschauliche Orientierungslösung. Die weiterhin genaueren Verallgemeinerungen haben nicht mehr die relativ einfache Form und sind auch nicht so anschaulich wie die erste, welche wir unter Benutzung des oben angegebenen Mittelwertes erhalten. Als Ausgangsdifferenzialgleichung benutzen wir hier und später stets die Poissonsche Gleichung

$$\frac{1}{300}\frac{d^2V}{dx^2} = -4\pi(\varrho_2 - \varrho_1) = 4\pi(\varrho_1 - \varrho_2),$$

wobei V, wie vorher, in Volt ausgedrückt ist und ϱ_1 die Raumladungsdichte der Elektronen bedeutet. Nimmt man an, daß bei niedrigem Drucke die Hauptmenge der Elektronen sich im Gas frei bewegt, so ist

$$\varrho_1 = \frac{J_1}{\sqrt{\frac{2e}{m}}} V^{-1/2},$$

aus (19) erhalten wir

$$(\varrho_2)_i = \frac{3pbJ_0x_a\sqrt{300M}}{4V_a^{3/4}\lambda_0\sqrt{2e}} R_i, \tag{20}$$

wobei R_i den in den eckigen Klammern in (19) stehenden Ausdruck bei $V' = V_i$ bedeutet. In (20) schreiben wir J_0 (Strom im Vakuum), da wir die Raumladungsdichte der positiven Ionen aus der lediglich dem Elektronenstrom entsprechenden Potentialverteilung berechneten. So haben wir

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi 300^{3/2}J_1\sqrt{m}}{\sqrt{2e}} V^{-1/2} - \frac{3pb\pi J_0 300^{3/2}\sqrt{M}R_i}{V_a^{3/4}\lambda_0\sqrt{2e}}, \tag{21}$$

wo J_1 der Elektronenstrom in erster Annäherung ist.

Die Lösung dieser Gleichung gibt uns die Korrektur, welche den Einfluß der positiven Ionen auf den Elektronenstrom in erster Annäherung darstellt, nämlich in der Voraussetzung, daß die Ionisation durch den Vakuumstrom und nicht durch den im ionisierten Gas etwas verstärkten Strom erzeugt ist. Weiterhin werden wir diese Voraussetzung fallen lassen. Zur Lösung dieser Gleichung benutzen wir eine Annäherungsmethode, welche von Morse und Uyterhoeven auf eine Gleichung von demselben Typus angewendet worden ist* und die darin besteht, daß der zweite Differentialquotient von V nach x jedem der Glieder auf der rechten Seite von (21) gleichgesetzt und die allgemeine Lösung für V als Summe dieser zwei Partiallösungen V_0 und V_1 gesucht wird. Demnach schreiben wir:

$$\frac{d^2 V_1}{dx^2} = \frac{3\pi p b J_0 x_a 300^{3/2}\sqrt{M} R_i}{V_a^{3/4}\lambda_0\sqrt{2e}}$$

und

$$V_1 = -\frac{3\pi p b J_0 x_a 300^{3/2}\sqrt{M} R_i x^2}{2\, V_a^{3/4}\lambda_0\sqrt{2e}}$$

Die andere Partiallösung ist die Langmuirsche Gleichung:

$$V_0 = \left(\frac{9\pi 300^{3/2} J_1\sqrt{m}\, x^2}{\sqrt{2e}}\right)^{2/3}.$$

Daher hat die allgemeine angenäherte Lösung $V = V_0 + V_1$ die Form

$$\frac{J_1 300^{3/2} 9\pi\sqrt{m}\, x^2}{\sqrt{2e}} = V^{3/2}\left(1 + \frac{300^{3/2} 3\pi p b x_a R_i J_0\sqrt{M}\, x^2}{2\, V_a^{3/4}\lambda_0\sqrt{2e}\, V}\right)^{3/2}. \quad (22)$$

Indem wir den Ausdruck in der Klammer in eine Reihe entwickeln und uns auf die ersten zwei Glieder beschränken, erhalten wir bei $V = V_a$ und $x = x_a$

$$J_1 = \frac{1}{300^{3/2}}\frac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\frac{e}{m}}\frac{V_a^{3/2}}{x_a^2} + \frac{p b x_a J_0 R_i}{4\, V_a^{1/4}\lambda_0}\sqrt{\frac{M}{m}}. \quad (23)$$

Die Gleichung (23) stellt noch nicht den stationären Elektronenstrom dar, da der nun verstärkte Elektronenstrom mehr positive Ionen erzeugt als der Strom J_0 im Vakuum. Durch die Zunahme der positiven Ionen nimmt der Elektronenstrom wieder zu usw. Das erste Glied der rechten Seite in (23) gibt den Strom im Vakuum, während das zweite Glied demselben proportional ist, folglich hat (23) die Form

$$J_1 = J_0 + kJ_0, \quad \text{wobei } k = \frac{p b x_a R_i}{4\, V_a^{1/4}\lambda_0}\sqrt{\frac{M}{m}}.$$

* P. M. Morse und W. Uyterhoeven, l. c.

Als weitere Annäherungen für den Elektronenstrom finden wir*

$$J_2 = J_0 + kJ_1, \quad J_3 = J_0 + kJ_2, \quad \ldots, \quad J = J_0 + kJ_{n-1}$$

oder

$$J = J_0 (1 + k + k^2 + \cdots) = \frac{J_0}{1 - k}. \tag{24}$$

Daher haben wir für den stationären Zustand des Elektronenstromes im Gas aus (24)

$$J = \frac{\frac{1}{300^{3/2}} \frac{\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{V_a^{3/2}}{x_a^2}}{1 - \frac{p b x_a R_i}{4 V_a^{1/4} \lambda_0} \sqrt{\frac{M}{m}}}. \tag{25}$$

Aus der Beziehung (25) ist ersichtlich, daß der Elektronenstrom im ionisierten Gas größer sein muß als im Vakuum, und daß diese Zunahme des Stromes vom Gasdruck, von der Art des Gases, der Masse des positiven Ions und einer Reihe anderer Größen abhängig ist, die in (25) eingehen. Setzen wir $p = 0$, so kommen wir zum bekannten $^3/_2$-Potenzgesetz. Hier ist J in CGS-Einheiten, V_a in Volt ausgedrückt. Drücken wir J in Milliampere und V_a in Volt aus, so wird (25) zu

$$J = \frac{2{,}33 \cdot 10^{-3} \frac{V_a^{3/2}}{x_a^2}}{1 - \frac{p b x_a R_i}{4 V_a^{1/4} \lambda_0} \sqrt{\frac{M}{m}}}. \tag{25'}$$

Erörtern wir noch einige Korrektionen zu (25) und eine andere Behandlung derselben Gleichung. Für k hätten wir einen etwas größeren Wert annehmen sollen, als wir es oben getan haben, da wir mehrere Glieder in der Reihenentwicklung von (22) vernachlässigten. Daher muß die stationäre Stromstärke ein wenig größer sein als die durch (25) bestimmte. Es ist leicht ersichtlich, daß wir zu derselben Beziehung (25) gelangt wären, wenn wir im zweiten Gliede auf der rechten Seite von (21) J_1 statt J_0 eingesetzt und diese Lösung als Ausdruck des stationären Zustandes betrachtet hätten, ohne demnach die Beziehungen (24) zu benutzen:

$$J_1 = \frac{\frac{1}{300^{3/2}} \frac{\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{V_a^{3/2}}{x_a^2}}{1 - \frac{p b x_a R_i}{4 V_a^{1/4} \lambda_0} \sqrt{\frac{M}{m}}}. \tag{25''}$$

* G. Spiwak, ZS. f. Phys. **46**, 725, 1928; K. T. Compton, Phys. Rev. **20**, 283, 1922.

Indem wir also J_1 statt J_0 in die Ausgangsdifferentialgleichung einsetzen, gewinnen wir unmittelbar die Lösung (25″), welche mit (25) übereinstimmt und einen ziemlich genaueren Wert des Elektronenstromes im stationären Zustand gibt. Einen etwas größeren Wert als denjenigen des stationären Elektronenstromes erhalten wir, wenn wir den Zuwachs desselben aus (25″) und nicht, wie oben, aus (23) berechnen. Dann ist

$$k_1 = \frac{J_1 - J_0}{J_0} = \frac{\dfrac{p\,b\,x_a\,R_i}{4\,V_a^{1/4}\lambda_0}\sqrt{\dfrac{M}{m}}}{1 - \dfrac{p\,b\,x_a\,R_i}{4\,V_a^{1/4}\lambda_0}\sqrt{\dfrac{M}{m}}},$$

und die Beziehungen (24) ergeben

$$J' = \frac{J_0\left(1 - \dfrac{p\,b\,x_a\,R_i}{4\,V_a^{1/4}\lambda_0}\sqrt{\dfrac{M}{m}}\right)}{1 - \dfrac{p\,b\,x_a\,R_i}{2\,V_a^{1/4}\lambda_0}\sqrt{\dfrac{M}{m}}}. \tag{26}$$

J' liefert einen etwas größeren Wert des Elektronenstromes als den dem stationären Zustand entsprechenden, wie dieses aus der Art der Berechnung von k_1 aus (25″) ersichtlich ist. Genauere Werte des stationären Stromes sind demnach zwischen (25″) und (26) eingeschlossen. Es ist leicht ersichtlich, daß für niedrige Werte von k (wenn k^2 gegen k vernachlässigt werden kann) (26) in (25″) übergeht. Eine genauere Lösung kann man gewinnen, wenn man den mittleren Wert der Raumladungsdichte für jedes Gebiet getrennt bestimmt und die Gleichungen vom Typus (21) in anderer Weise löst. Wir setzen den mittleren Wert der Raumladungsdichte für das Gebiet II gleich

$$\overline{\varrho_2'} = \frac{1}{V_i}\int_0^{V_i} \varrho_2' \, dV' = \frac{3\,p\,b\,J_1\,x_a\sqrt{300\,M}}{4\,V_a^{3/4}\lambda_0\sqrt{2\,e}}\,\frac{1}{V_i}\int_0^{V_i} r'\,dV', \tag{27}$$

wobei r' der in der eckigen Klammer stehende Ausdruck von (19) ist. Die Integration von (27) gibt

$$\overline{\varrho_2'} = \frac{3\,p\,b\,J_1\,x_a\sqrt{300\,M}}{4\,V_a^{3/4}\lambda_0\sqrt{2\,e}}\,R', \quad \text{wo} \quad R' = \frac{1}{V_i}\int_0^{V_i} r'\,dV' \tag{27'}$$

ist. Statt V' könnten wir zur Berechnung des mittleren Wertes ϱ_2' auch durch x bestimmen, indem wir gemäß (9) in (19) substituieren und für

diesen Fall ϱ_2' mit $(\varrho_2')_x$ bezeichnen. Der gesuchte mittlere Wert hätte dann die Form

$$\overline{(\varrho_2')_x} = \frac{1}{x_i}\int_0^{x_i} (\varrho_2')_x\, dx,$$

wobei x_i ebenfalls aus (9) bestimmt würde. So (mit 27') erhalten wir eine Ausgangsdifferentialgleichung von demselben Typus wie (21):

$$\frac{d^2V'}{dx^2} = \frac{4\pi 300^{3/2} J_1 \sqrt{m}}{\sqrt{2e}} V'^{-1/2} - \frac{3\pi p b J_1 x_a 300^{3/2}\sqrt{M}R'}{V_a'^{3/4}\lambda_0\sqrt{2e}}. \quad (28)$$

In (28) haben wir aus denselben Erwägungen wie vorher J_1 statt J_0 gesetzt und werden die Differentialgleichung als Näherungsausdruck für den stationären Zustand betrachten. Die erste Integration gibt:

$$\left(\frac{dV'}{dx}\right)^2 = \frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2e}} V'^{1/2} - \frac{6\pi p b J_1 x_a 300^{3/2}\sqrt{M}R'}{V_a'^{3/4}\lambda_0\sqrt{2e}} V'. \quad (29)$$

Wir nehmen an, daß der Gradient des elektrischen Feldes an der Kathode verschwindet, was bei Anwesenheit positiver Ionen, die die doch vorhandenen negativen Ladungen für den Vakuumgradienten einigermaßen kompensieren, in einem höheren Maße zutrifft, als für das Vakuum gewöhnlich der Fall ist.

Setzen wir

$$\frac{3 p b x_a}{8 V_a'^{3/4}\lambda_0}\sqrt{\frac{M}{m}} R' = \alpha', \quad (30)$$

so finden wir dann aus (29)

$$\int_0^{V'} \frac{dV'}{\sqrt{V'^{1/2} - \alpha' V'}} = \sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2e}}}\, x. \quad (31)$$

Die Integration ergibt:

$$\frac{1}{\alpha'^{3/2}}\left[\arcsin(2\alpha' V'^{1/2} - 1) - \arcsin(-1)\right] - \frac{2}{\alpha'}\sqrt{V'^{1/2} - \alpha' V'}$$

$$= \sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2e}}}\, x. \quad (32)$$

Suchen wir nun die Beziehung zwischen dem Strome und dem Potential im Gebiet III. Den Ausdruck für den mittleren Wert der Raumladungsdichte schreiben wir analog (27):

$$\overline{\varrho_2} = \frac{1}{V_a - V_i}\int_{V_i}^{V_a} \varrho_2\, dV = \frac{3 p b J_1 x_a \sqrt{300\, M}}{4\, V_a'^{3/4}\lambda_0\sqrt{2e}} \frac{1}{V_a - V_i}\int_{V_i}^{V_a} r\, dV,$$

wobei r dem Ausdruck in der eckigen Klammer in (15) gleich ist. Durch Ausführung der Integration finden wir

$$\overline{\varrho_2} = \frac{3\,p\,b\,J_1\,x_a\sqrt{300\,M}\,R}{4\,V_a^{3/4}\,\lambda_0\sqrt{2\,e}}, \quad \text{wo} \quad R = \frac{1}{V_a - V_i}\int_{V_i}^{V_a} r\,dV.$$

Hier kann der mittlere Wert der Raumladungsdichte ebenso, wie wir es für das Gebiet II zeigten, nach x statt nach V bestimmt werden. Indem wir von einer (28) analogen Differentialgleichung ausgehen, deren zweites Glied auf der rechten Seite R statt R' enthält, ergibt die erste Integration:

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{16\,\pi J_1\,300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2\,e}}\,V^{1/2} - \frac{6\,\pi\,p\,b\,J_1\,x_a\,300^{3/2}\sqrt{M}\,R}{V_a^{3/4}\,\lambda_0\sqrt{2\,e}}\,V + C_{**}; \quad (33)$$

hier ist wiederum im zweiten Gliede der rechten Seite J_0 durch J_1 ersetzt, was denselben Sinn wie für das Gebiet II hat. Die Konstante C_{**} für das Gebiet III ergibt sich aus der Kontinuitätsbedingung

$$\left(\frac{dV'}{dx}\right)^2_{V'=V_i} = \left(\frac{dV}{dx}\right)^2_{V=V_i};$$

so finden wir

$$C_{**} = \frac{3\,\pi\,p\,b\,J_1\,x_a\,300^{3/2}\sqrt{M}\,V_i(R-R')}{2\,V_a^{3/4}\,\lambda_0\sqrt{2\,e}}. \quad (34)$$

Setzen wir die Konstanten

$$\frac{3\,p\,b\,x_a}{8\,V_a^{3/4}\,\lambda_0}\sqrt{\frac{M}{m}}\,R = \alpha \quad \text{und} \quad \frac{3\,p\,b\,x_a}{8\,V_a^{3/4}\,\lambda_0}\sqrt{\frac{M}{m}}\,V_i(R-R') = A, \quad (35)$$

so erhalten wir durch Einführung von (34) in (33) und eine zweite Integration:

$$\int_{V_i}^{V}\frac{dV}{\sqrt{V^{1/2} - \alpha V + A}} = \sqrt{\frac{16\,\pi\,J_1\,300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2\,e}}}\,(x - x_i). \quad (36)$$

Die Integrationskonstante bestimmen wir aus der Bedingung, daß für $V = V_i$, $x = x_i$ wird, wobei x_i die Koordinate der Fläche des Ionisationspotentials des Gases ist. Indem wir die Integrale auf der linken Seite von (36) berechnen, finden wir:

$$\begin{aligned}&\frac{2}{\alpha}\left(\sqrt{A + V_i^{1/2} - \alpha V_i} - \sqrt{A + V^{1/2} - \alpha V}\right)\\ &+ \frac{1}{\alpha^{3/2}}\left(\arcsin\frac{2\,\alpha\,V^{1/2} - 1}{\sqrt{1 + 4\,A\,\alpha}} - \arcsin\frac{2\,\alpha\,V_i^{1/2} - 1}{\sqrt{1 + 4\,A\,\alpha}}\right)\\ &= \sqrt{\frac{16\,\pi\,J_1\,300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2\,e}}}\,(x - x_i). \quad (37)\end{aligned}$$

Zur Bestimmung von J_1 und x_i haben wir nun die zwei Gleichungen (32) und (37). Wir finden:

$$\int_0^{V_i} \frac{dV'}{\sqrt{V'^{1/2} - \alpha' V'}} + \int_{V_i}^{V_a} \frac{dV}{\sqrt{V^{1/2} - \alpha V + A}} = \sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2e}}}\, x_a. \quad (38)$$

Wenn wir nun die Integrale auf der linken Seite von (38) in (32) und (37) berechnen und die Gleichung nach J_1 auflösen, so erhalten wir:

$$J_1 = \frac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{9}{16 \cdot 300^{3/2} x_a^2}\left\{\frac{1}{\alpha'^{3/2}}\left[\arcsin\left(2\alpha' V_i^{1/2} - 1\right) - \arcsin\left(-1\right)\right]\right.$$
$$- \frac{2}{\alpha'}\sqrt{V_i^{1/2} - \alpha' V_i} + \frac{2}{\alpha}\left[\sqrt{A + V_i^{1/2} - \alpha V_i} - \sqrt{A + V_a^{1/2} - \alpha V_a}\right]$$
$$\left. + \frac{1}{\alpha^{3/2}}\left[\arcsin\frac{2\alpha V_a^{1/2} - 1}{\sqrt{1 + 4A\alpha}} - \arcsin\frac{2\alpha V_i^{1/2} - 1}{\sqrt{1 + 4A\alpha}}\right]\right\}^2. \quad (39)$$

Wir finden für den Elektronenstrom einen Wert, der etwas größer ist als (39) der dem Stabilitätszustand entsprechende, wenn wir von (39) ausgehen und die Größe K_1 benutzen [wie in (26)]:

$$K_1 = \left[\frac{9}{16\, V_a^{3/2}}\left\{\ \right\}^2 - 1\right], \quad J' = \frac{\dfrac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\dfrac{e}{m}}\,\dfrac{V_a^{3/2}}{300^{3/2} x_a^2}}{2 - \dfrac{9}{16\, V_a^{3/2}}\left\{\ \right\}^2} \quad (40)$$

(J' in CGS-Einheiten, V_a in Volt).

Die Ausdrücke in den Klammern { } sind dieselben wie in (39). Da α und α' kleine Größen sind, so können die Ausdrücke (39) und (40) vereinfacht werden. Wir haben nämlich für (31)

$$\int_0^{V'} \frac{dV'}{\sqrt{V'^{1/2} - \alpha' V'}} = \frac{4}{3} V'^{3/4} + \frac{2}{5}\alpha' V'^{5/4} + \frac{3}{14}\alpha'^2 V'^{7/4} + \cdots$$

und für (36)

$$\int_{V_i}^{V} \frac{dV}{\sqrt{V^{1/2} - \alpha V + A}} = \frac{4}{3}\left(V^{3/4} - V_i^{3/4}\right) + \frac{2\alpha}{5}\left(V^{5/4} - V_i^{5/4}\right)$$
$$- 2A\left(V^{1/4} - V_i^{1/4}\right) + \cdots;$$

dann nimmt (38) die Form an:

$$\frac{4}{3} V_a^{3/4} + \frac{2\alpha}{5} V_a^{5/4} - 2A V_a^{1/4} + 2A V_i^{1/4} + \frac{2}{5} V_i^{5/4}(\alpha' - \alpha)$$
$$= \sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2e}}}\, x_a$$

und wir finden, wenn wir den Strom J_1 bestimmen

$$J_1 = \frac{1}{300^{3/2}} \frac{\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{V_a^{3/2}}{x_a^2}$$
$$+ \frac{1}{300^{3/2}} \frac{\sqrt{2}}{16\pi} \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{1}{x_a^2} \left[\frac{2\alpha}{5} V_a^{5/4} - 2A (V_a^{1/4} - V_i^{1/4}) + \frac{2 V_i^{5/4}}{5} (\alpha' - \alpha) \right]^2. \quad (39')$$

(39') stellt eine Annäherung für (39) vor. Man kann sich leicht überzeugen, daß wenn wir in (39') $p = 0$ und folglich nach (30) und (35) $\alpha = \alpha' = A = 0$ setzen, wir das Langmuirsche Gesetz erhalten. Zu demselben Gesetz kommen wir bei $V_a = V_i$, weil dann $R = R' = 0$ und also $\alpha = \alpha' = 0$ ist. Wenn wir K_1 aus (39') bestimmen, so erhalten wir für (40) einen ebenfalls vereinfachten Ausdruck:

$$J' = \frac{J_0}{1 - \frac{9}{16 V_a^{3/2}} \left[\frac{2\alpha}{5} V_a^{5/4} - 2A (V_a^{1/4} - V_i^{1/4}) + \frac{2 V_i^{5/4}}{5} (\alpha' - \alpha) \right]^2} \cdot \quad (40')$$

Zur weiteren strengeren Lösung der Poissonschen Gleichung benutzen wir nicht mehr die mittleren Raumladungsdichten der positiven Ionen in jedem der Entladungsgebiete, sondern die Ausdrücke (19) und (15), indem wir uns auf eine Reihe von Gliedern beschränken,

$$\varrho_2' = \frac{3 p b J_1 x_a \sqrt{300 M}}{4 V_a^{3/4} \lambda_0 \sqrt{2e}} (A_1 V + B_1 V^2 + C_1 V^3 + \cdots + J_*).$$

Das (31) analoge Resultat der zweifachen Integration der Poissonschen Gleichung ist dann:

$$\int_0^{V'} \frac{dV'}{\sqrt{V'^{1/2} - \gamma \left(\frac{A_1}{2} V'^2 + \frac{B_1}{3} V'^3 + \cdots + J_* V' \right)}} = \sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2} \sqrt{m}}{\sqrt{2e}}} x, \quad (41)$$

wo

$$\frac{3 p b x_a}{8 V_a^{3/4} \lambda_0} \sqrt{\frac{M}{m}} = \gamma.$$

In der Differentialgleichung, aus der wir (41) ableiteten, haben wir aus den vorher angeführten Erwägungen in allen Gliedern auf der rechten Seite, vom zweiten an J_1 für J_0 gesetzt. Daher betrachten wir die aus (41) sich ergebende Lösung als den endgültigen Näherungswert für den stationären Elektronenstrom J_1 sowie für alle aus derselben Gleichung abzuleitenden auf das Gebiet II sich beziehenden Größen. Indem wir

unsere Untersuchungen auf niedrige Gasdrucke (unter 0,001 mm Hg) beschränken, bemerken wir, daß die Summe aller Glieder der Wurzelgröße auf der linken Seite von (41), vom zweiten an, kleiner ist als das erste Glied, $V'^{1/2}$, derselben. Indem wir den reziproken Wert der Wurzel zu einer Reihe entwickeln und die Bezeichnungen $J_* \gamma = c_0$, $\frac{A_1 \gamma}{2} = c_1$, $\frac{B \gamma}{3} = c_2$ usw. einführen, erhalten wir nach Integration:

$$\int_0^{V'} \frac{dV'}{\sqrt{V'^{1/2} - \gamma\left(\frac{A_1}{2} V'^2 + \frac{B_1}{3} V'^3 + \cdots + J_* V'\right)}}$$

$$= \frac{4}{3} V'^{3/4} + \frac{2 c_0}{5} V'^{5/4} + \frac{2 c_1}{9} V'^{9/4} + \frac{2 c_2}{13} V'^{13/4} + \cdots + \frac{3 c_0^2}{14} V'^{7/4}$$
$$+ \frac{c_1^2}{10} V'^{15/4} + \frac{3 c_2^2}{46} V'^{23/4} + \cdots + \frac{3 c c_1}{11} V'^{11/4}$$
$$+ \frac{c_0 c_2}{5} V'^{15/4} + \frac{3 c_1 c_2}{19} V'^{19/4} + \cdots \qquad (42)$$

Wir gehen nun zur Berechnung des entsprechenden Integrals für das Gebiet III über, wobei wir den Ausdruck (15) für die Raumladungsdichte der positiven Ionen benutzen werden. Für das Gebiet III haben wir die Gleichung:

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{4 \pi 300^{3/2} J_1 \sqrt{m}}{\sqrt{2e}} \{ V^{-1/2} - \gamma [A_* (V_a - V)^{1/2} + BV$$
$$- CV^2 - DV^3 - EV^4 - FV^{5/4} + LV^{1/4} - M_0]\}. \qquad (43)$$

Wir setzen hier wie früher J_1 statt J_0 und erhalten durch Integration dieser Gleichung $(dV/dx)^2$. Die Integrationskonstante bestimmt sich wie früher aus der Kontinuitätsbedingung:

$$\left(\frac{dV'}{dx}\right)^2_{V' = V_i} = \left(\frac{dV}{dx}\right)^2_{V = V_i},$$

woraus

$$\text{Const} = \frac{16 \pi J_1 300^{3/2} \sqrt{m}}{\sqrt{2e}} \gamma \left[\left(-\frac{2}{3} A_* (V_a - V_i)^{3/2} + \frac{B}{2} V_i^2 \right.\right.$$
$$- \frac{C}{3} V_i^3 - \frac{D}{4} V_i^4 - \frac{4F}{9} V_i^{9/4} + \frac{4L}{5} V_i^{5/4} - M_0 V_i\Big)$$
$$\left. - \left(\frac{A_1}{2} V_i^2 + \frac{B_1}{3} V_i^3 + \cdots + J_* V_i\right)\right]$$

folgt. Den Ausdruck in der eckigen Klammer bezeichnen wir mit W und finden durch nochmalige Integration von (43) das gesuchte Integral für das Gebiet III in der Form:

$$\int_{V}^{V_i} \frac{dV}{\sqrt{V^{1/2} - \gamma\left[-\frac{2}{3}A_*(V_a - V)^{3/2} + \frac{B}{2}V^2 - \frac{C}{3}V^3 - \frac{D}{4}V^4 - \frac{4F}{9}V^{9/4} + \frac{4L}{5}V^{5/4} - M_0 V - W\right]}}$$

$$= \sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2}e}}(x - x_i). \qquad (44)$$

Wir setzen:

$$\frac{2\gamma A_*}{3} = n_0, \quad \frac{\gamma B}{2} = n_1, \quad \frac{\gamma C}{3} = n_2, \quad \frac{\gamma D}{4} = n_3, \quad \frac{4\gamma F}{9} = n_4, \quad \frac{4\gamma L}{5} = n_5,$$

$$\gamma M_0 = n_6, \quad \gamma W = W_*;$$

die Summe der eingeklammerten Glieder des Radikanden in (44) ist positiv und für jedes V kleiner als $V^{1/}$. Durch Reihenentwicklung und gliedweise Integration erhalten wir:

$$\frac{4}{3}V^{3/4} - L_* + \frac{n_0(V_a - V)^{5/2}}{5V_a^{3/4}} + \frac{0{,}1072\, n_0 (V_a - V)^{7/2}}{V_a^{7/4}}$$
$$+ \frac{0{,}0729\, n_0 (V_a - V)^{9/2}}{V_a^{11/4}} + \frac{0{,}0547\, n_0 (V_a - V)^{11/2}}{V_a^{15/4}}$$
$$+ \frac{0{,}0434\,(V_a - V)^{13/2}}{V_a^{19/4}} + \frac{0{,}0320\,(V_a - V)^{15/2}}{V_a^{23/4}}$$
$$+ 0{,}2222\, n_1 V^{9/4} - 0{,}1539\, n_2 V^{13/4} - 0{,}1176\, n_3 V^{17/4}$$
$$- 0{,}2 V^{5/2} + 0{,}3333\, n_5 V^{3/2} - 0{,}4\, n_6 V^{5/4} - 2W_* V^{1/4} - \mathfrak{Q}$$
$$= \sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2}e}}(x - x_i), \qquad (45)$$

wobei L_* und $\mathfrak{Q}$ bei gegebenen V_a und V_i von V unabhängig und durch die Ausdrücke

$$L_* = n_0\left[\frac{0{,}2\,(V_a - V_i)^{5/2}}{V_a^{3/4}} + \frac{0{,}1072\,(V_a - V_i)^{7/2}}{V_a^{7/4}} + \frac{0{,}0729\,(V_a - V_i)^{9/2}}{V_a^{11/4}}\right.$$
$$\left. + \frac{0{,}0547\,(V_a - V_i)^{11/2}}{V_a^{15/4}} + \frac{0{,}0434\,(V_a - V_i)^{13/2}}{V_a^{19/4}} + \frac{0{,}0320\,(V_a - V_i)^{15/2}}{V_a^{23/4}}\right],$$

$$\mathfrak{Q} = \left(\tfrac{4}{3}V_i^{3/4} + 0{,}2222\, n_1 V_i^{9/4} - 0{,}1539\, n_2 V_i^{13/4} - 0{,}1176\, n_3 V_i^{17/4}\right.$$
$$\left. - 0{,}2\, n_4 V_i^{5/2} + 0{,}3333\, n_5 V_i^{3/2} - 0{,}4\, n_6 V_i^{5/4} - 2W_* V_i^{1/4}\right)$$

bestimmt sind. Setzen wir in (42) und (44) $p = 0$, so gelangen wir zu den Werten der Integrale im Vakuum, da c_0, c_1, $c_2 \ldots$ und n_0, n_1, $n_2 \ldots$ dem Druck proportional sind. Ebenso überzeugt man sich leicht, daß wir bei $V_a = V_i$ wie im ersten Falle zur Langmuirschen Gleichung gelangen. Nehmen wir im Integral (44) die obere Grenze gleich V_a, so vereinfacht sich seine Berechnung, da dann eine Reihe von Gliedern verschwindet:

$$\tfrac{4}{3} V_a^{3/4} - L_* + 0{,}2222\, n_1 V_a^{9/4} - 0{,}1539\, n_2 V_a^{13/4} - 0{,}1176\, n_3 V_a^{17/4} - 0{,}2\, n_4 V_a^{5/2} + 0{,}3333\, n_5 V_a^{3/2} - 0{,}4\, n_6 V_a^{5/4} - 2\, W_* V_a^{1/4} - \Omega = \sqrt{\frac{16\,\pi J_1\, 300^{3/2} \sqrt{m}}{\sqrt{2}\, e}}\,(x_a - x_i). \tag{45'}$$

Durch Kombination von (41) und (44) erhalten wir bei $V' = V_i$ in (41) und $V = V_a$ in (44) den Ausdruck für den Elektronenstrom im Gas:

$$J_1 = \frac{\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{m}}\, \frac{9}{16 \cdot 300^{3/2} x_a^2} \left(\int_0^{V_i} + \int_{V_i}^{V_a} \right)^2 \tag{46}$$

J_1 in CGS-Einheiten, V_a in Volt, oder wenn J_1 in mA ausgedrückt wird:

$$J_1 = 2{,}33 \cdot 10^{-3}\, \frac{9}{16\, x_a^2} \left(\int_0^{V_i} + \int_{V_i}^{V_a} \right)^2 \tag{46'}$$

Bezeichnen wir das Verhältnis des Zuwachses der Stromstärke J_1 zu J_0 (im Vakuum) mit k_1, so ist

$$k_1 = \frac{J_1 - J_0}{J_0} = \left[\frac{9}{16\, V_a^{3/2}} \left(\int_0^{V_i} + \int_{V_i}^{V_a} \right)^2 - 1 \right].$$

Die Werte der Integrale in (46) haben wir in (42) und (45) berechnet. Für den etwas größeren Wert als die Stabilitätsstärke des Elektronenstromes können wir die Daten aus (46) gewinnen, indem wir eine Reihe Beziehungen vom Typus (24) schreiben, folglich ist

$$J' = \frac{\frac{\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{m}}\, \frac{V_a^{3/2}}{300^{3/2} x_a^2}}{2 - \frac{9}{16\, V_a^{3/2}} \left(\int_0^{V_i} + \int_{V_i}^{V_a} \right)^2}. \tag{47}$$

Der genauere Wert des Ionenstromes ist zwischen (46) und (47) eingeschlossen. Wenn J' in mA, V_a in Volt gemessen wird, so haben wir:

$$J' = \frac{2{,}33 \cdot 10^{-8} \frac{V_a^{3/2}}{x_a^2}}{2 - \frac{9}{16 V_a^{3/2}} \left(\int_0^{V_i} + \int_{V_i}^{V_a} \right)^2}. \tag{47'}$$

Die Elektronenstromstärke ist eine Funktion der Integralsumme $\left(\int_0^{V_i} + \int_{V_i}^{V_a} \right)$, und bei $p = 0$ geht diese Summe, wie leicht ersichtlich, in $\frac{4}{3} V_a^{3/4}$ und

Tabelle 1. $V_a = 20$ Volt; $V_i = 10{,}4$ Volt; $x_a = 0{,}5$ cm.

p mm Hg . 10^4	J_1 mA	J_1/J_0	J' mA	J'/J_0
1,85	0,8552	1,026	0,8559	1,026
2,22	0,8600	1,032	0,8611	1,033
3,7	0,8778	1,053	0,8803	1,056
4,44	0,8871	1,064	0,8906	1,068
7,4	0,9237	1,108	0,9345	1,121
8,88	0,9432	1,132	0,9597	1,151

die Stromstärke nach (46) und (47) in J_0 über, also in die Stromstärke im Vakuum. In der Tabelle 1 sind die Werte von J_1 und J' und die Werte der Verhältnisse $\frac{J_1}{J_0}$ und $\frac{J'}{J_0}$ für verschiedene Werte des Druckes von Quecksilberdampf angeführt, wobei die Integrale aus (42) und (45') und J_1 aus (46'), J' aus (47') berechnet worden sind; die Anodenspannung wurde dabei konstant gleich $V_a = 20$ Volt angenommen.

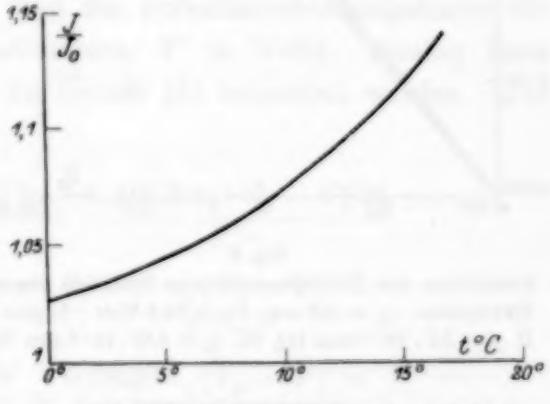


Fig. 3. Verhältnis des Elektronenstromes in einem ionisierten Quecksilberdampf zu demselben Strome im Vakuum, als Funktion des Druckes. $V_a = 20$ Volt, $V_i = 10{,}4$ Volt, $x_a = 0{,}5$ cm.

Die auf diesen Fall bezüglichen Resultate sind in Fig. 3 dargestellt, wobei auf der Abszissenachse nicht der Druck, sondern die Temperatur des gesättigten Quecksilberdampfes aufgetragen

ist, die den Druck des Dampfes nach der Knudsenschen Gleichung bestimmt*:

$$\lg_{10} p = 10{,}5724 - 0{,}847 \lg_{10} T - 3342{,}26/T,$$

als Ordinate die Größe $\frac{J}{J_0}$, wobei J gleich $\frac{J_1 + J'}{2}$ angenommen ist. Aus denselben Ausdrücken für J_1 und J' (46') und (47') können die Kennlinien des Elektronenstromes als Funktion der Anodenspannung für verschiedene niedrige Druckwerte des Gases berechnet werden. Solche Kennlinien für Quecksilberdampf, wo J gleich $\frac{J_1 + J'}{2}$ gesetzt ist, gibt die Fig. 4. Die Kurve I dieser Figur bezieht sich auf das Vakuum (berechnet nach dem Langmuirschen Gesetz) und dies ist zum Vergleich angegeben. Alle Kurven gehen, wie man sieht, von dem der Anodenspannung 10,4 Volt (Ionisationspotential des Quecksilberdampfes) entsprechenden Punkt aus, wobei die charakteristische Eigenschaft der Kurven, bei Thermionenentladung im Gas um so steiler bei wachsender Spannung anzusteigen, zur Geltung kommt, je höher der Druck ist. Daß sie sich bei dem V_i entsprechenden Punkt trennen müssen, erhellt aus den Erläuterungen auf S. 825 u. 828.

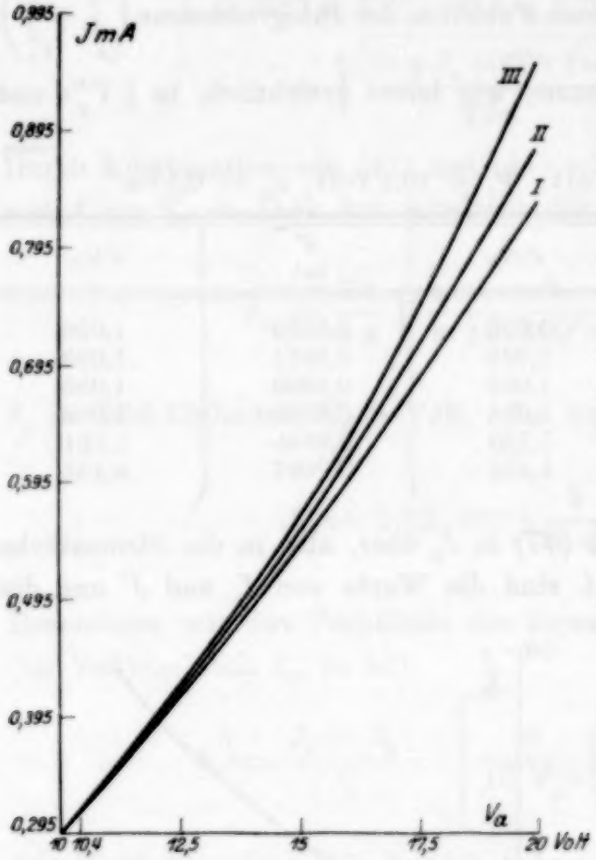


Fig. 4.
Kennlinien des Thermionenstromes zwischen ebenen Elektroden. $x_a = 0{,}5$ cm; $V_i = 10{,}4$ Volt. I. $p = 0$, II. $p = 3{,}7 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, III. $p = 8{,}88 \cdot 10^{-4}$ mm Hg.

§ 4. Die Potentialverteilung, der stationäre Wert des Ionenstroms und die Effektivität eines Ions. Die oben gewonnenen Beziehungen gestatten die Potentialverteilung im Gebiete zwischen

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. **29**, 179, 1909.

den Elektroden zu bestimmen. In der Tat haben wir für das Gebiet II aus (41) und (42):

$$\frac{4}{3}V'^{3/4}+\frac{2c_0}{5}V'^{5/4}+\frac{2c_1}{9}V'^{9/4}+\frac{2c_2}{13}V'^{13/4}+\frac{3c_0^2}{14}V'^{7/4}+\cdots=\sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2e}}}x. \tag{48}$$

Der Ausdruck $\sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2e}}}$ kann aus (46) bestimmt werden:

$$\sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2e}}}=\frac{1}{x_a}\left(\int_0^{V_i}+\int_{V_i}^{V_a}\right), \tag{49}$$

wobei die Integrale in (49) die gleichen sind wie in (46). Dann ist (48) wie folgt umzuschreiben:

$$\frac{x_a}{\left(\int_0^{V_i}+\int_{V_i}^{V_a}\right)}\left[\frac{4}{3}V'^{3/4}+\frac{2c_0}{5}V'^{5/4}+\frac{2c_1}{9}V'^{9/4}+\frac{2c_2}{13}V'^{13/4}+\frac{3c_0^2}{14}V'^{7/4}+\frac{c_1^2}{10}V'^{15/4}\right]=x. \tag{50}$$

Indem wir V' verschiedene Werte von Null bis zum Ionisationspotential des gegebenen Gases geben, können wir diesen Werten entsprechende Werte von x aus (50) berechnen und die Potentialverteilungskurve für das Gebiet II erhalten (x in Zentimetern, V' in Volt). Analog kann die Frage der Potentialverteilung im Gebiet III behandelt werden. Aus (44) und (45) haben wir:

$$\begin{aligned}&\frac{4}{3}V^{3/4}-L_*+\frac{0{,}2\,n_0(V_a-V)^{5/2}}{V_a^{3/4}}+\frac{0{,}1072\,n_0(V_a-V)^{7/2}}{V_a^{7/4}}\\&+\frac{0{,}0729\,n_0(V_a-V)^{9/2}}{V_a^{11/4}}+\frac{0{,}0547\,n_0(V_a-V)^{11/2}}{V_a^{15/4}}\\&+\frac{0{,}0434\,n_0(V_a-V)^{13/2}}{V_a^{19/4}}+\frac{0{,}0320\,n_0(V_a-V)^{15/2}}{V_a^{23/4}}\\&+0{,}2222\,n_1V^{9/4}-0{,}1539\,n_2V^{13/4}-0{,}1176\,n_3V^{17/4}\\&-0{,}2\,n_4V^{5/2}+0{,}3333\,n_5V^{3/2}-0{,}4\,n_6V^{5/4}-2W_*V^{1/4}-\Omega\\&=\sqrt{\frac{16\pi J_1 300^{3/2}\sqrt{m}}{\sqrt{2e}}}(x-x_i).\end{aligned} \tag{51}$$

Indem wir (49) in (51) substituieren, erhalten wir:

$$\frac{x_a}{\left(\int_0^{V_i}+\int_{V_i}^{V_a}\right)}\Big[\frac{4}{3}V^{3/4}-L_*+\frac{0{,}2\,n_0(V_a-V)^{5/2}}{V_a^{3/4}}+\frac{0{,}1072\,n_0(V_a-V)^{7/2}}{V_a^{7/4}}$$
$$+\frac{0{,}0729\,n_0(V_a-V)^{9/2}}{V_a^{11/4}}+\frac{0{,}0547\,n_0(V_a-V)^{11/2}}{V_a^{15/4}}$$
$$+\frac{0{,}0434\,n_0(V_a-V)^{13/2}}{V_a^{19/4}}+\frac{0{,}0320\,n_0(V_a-V)^{15/2}}{V_a^{23/4}}$$
$$+0{,}2222\,n_1V^{9/4}-0{,}1539\,n_2V^{13/4}-0{,}1176\,n_3V^{17/4}$$
$$-0{,}2\,n_4V^{5/2}+0{,}3333\,n_5V^{3/2}-0{,}4\,n_6V^{5/4}-2\,W_*V^{1/4}-\Omega$$
$$=(x-x_i), \qquad (52)$$

wo x_i aus (50) bei $V'=V_i$ bestimmt wird. Aus (52) kann für jeden zwischen V_i und V_a liegenden Wert von V der entsprechende Wert von x gefunden werden.

Tabelle 2.

V Volt	x in cm			
	Vakuum	$p=1{,}85\cdot10^{-4}$	$p=3{,}7\cdot10^{-4}$	$p=7{,}4\cdot10^{-4}$
1,5	0,0717	0,0710	0,0703	0,0689
3,0	0,1205	0,1203	0,1176	0,1163
5,0	0,1768	0,1760	0,1733	0,1698
7,0	0,2275	0,2261	0,2245	0,2216
9,0	0,2747	0,2732	0,2717	0,2687
10,4	0,3062	0,3047	0,3033	0,3006
12,0	0,3409	0,3394	0,3380	0,3354
15,0	0,4030	0,4020	0,4009	0,3990
17,0	0,4426	0,4420	0,4410	0,4400
19,0	0,4811	0,4809	0,4806	0,4801
20,0	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000

In der Tabelle 2 sind die Werte von x für den Fall $V_a=20$ Volt, $V_i=10{,}4$ Volt (Quecksilberdampf), $x_a=0{,}5$ cm angegeben, berechnet aus (50) und (52) für drei verschiedene Druckwerte. Die Fig. 5 gibt die Potentialverteilungskurve für denselben Fall beim Druck $8{,}88\cdot10^{-4}$ mm Hg. Aus der Tabelle 2 erkennt man deutlich, daß bei erhöhtem Druck eine Verschiebung der Isopotentialflächen in die Richtung des abnehmenden x stattfindet; die diese Verschiebung darstellende Kurve ist in Fig. 6 gegeben; man sieht, daß diese Verschiebung bei erhöhtem Druck intensiv zunimmt. Aus (50) und (52) kann auch die Ionenstromstärke in den Gebieten III und II als Funktion von x und V untersucht werden. Die oben aufgestellten Beziehungen (11) und (16) drücken nicht die dem Stabilitätszustand entsprechende Ionenstromstärke aus. Neue Ausdrücke

für den Ionenstrom können in folgender Weise gewonnen werden: Indem wir wieder von (8) ausgehen, werden wir jetzt unter ϱ_0 den Ionisationsgrad des Gases verstehen, der nicht durch den Strom J_0, sondern durch den Strom J_1 hervorgerufen ist; ebenso soll jetzt J_n diesem Strom J_1 entsprechen. So haben wir für das Gebiet III:

$$J_n = \int_x^{x_a} \varrho_0 \, dx = \frac{p N b J_1 x_a}{\left(\int_0^{V_i} + \int_{V_i}^{V_a}\right)} \int_V^{V_a} \Big\{ \Big[V_x^{-1/4} - \frac{n_0 (V_a - V_x)^{3/2}}{2 V_a^{3/4}}$$

$$\frac{3 n_0 (V_a - V_x)^{5/2}}{8 V_a^{7/4}} - \frac{21 n_0 (V_a - V_x)^{7/2}}{64 V_a^{11/4}} - \frac{77 n_0 (V_a - V_x)^{9/2}}{256 V_a^{15/4}}$$

$$- \frac{0{,}282 n_0 (V_a - V_x)^{11/2}}{V_a^{19/4}} + \frac{n_1}{2} V_x^{5/4} - \frac{n_2}{2} V_x^{9/4} - \frac{n_3}{2} V_x^{13/4} - \frac{n_4}{2} V_x^{3/2}$$

$$+ \frac{n_5}{2} V_x^{1/2} - \frac{n_6}{2} V_x^{1/4} - \frac{W_*}{2} V_x^{-3/4} \Big] (V_x - V_i) \Big\} \, dV_x,$$

wobei dx aus der Gleichung (52) bestimmt wird, welche die neue Potentialverteilung ergibt. Durch Integration finden wir:

$$J_n = \frac{p b J_1 x_a}{\lambda_0 \left(\int_0^{V_i} + \int_{V_i}^{V_a}\right)} \Big[\frac{4}{7} (V_a^{7/4} - V^{7/4}) - \frac{4}{3} V_a^{3/4} V_i + H$$

$$+ a_0 (V_a - V)^{5/2} + a_1 (V_a - V)^{7/2} + a_2 (V_a - V)^{9/2}$$

$$+ a_3 (V_a - V)^{11/2} - \beta_0 V^{13/4} + \beta_1 V^{17/4} - \beta_2 V^{5/2}$$

$$+ \beta_3 V^{9/4} + \frac{2 n_2}{21} V^{21/4} + \frac{n_4}{7} V^{7/2} + \frac{2 W_*}{5} V^{5/4}$$

$$+ \frac{4}{3} V_i V^{3/4} + \frac{n_5 V_i}{3} V^{3/2} - \frac{2 n_6 V_i}{5} V^{5/4} - 2 W_* V_i V^{1/4} \Big], \quad (53)$$

wobei H eine von V_i, V_a, von dem Druck und einer Reihe anderer Parameter abhängige, jedoch von V unabhängige Größe ist. Und zwar ist:

$$H = \Big[\beta_0 V_a^{13/4} - \beta_1 V_a^{17/4} + \beta_2 V_a^{5/2} - \beta_3 V_a^{9/4} - \frac{2 n_2}{21} V_a^{21/4} - \frac{n_4}{7} V_a^{7/2}$$

$$- \frac{n_5 V_i}{3} V_a^{3/2} + 2 W_* V_i V_a^{1/4} + \Big(\frac{2 n_6 V_i}{5} - \frac{2 W_*}{5} \Big) V_a^{5/4} \Big]$$

und

$$a_0 = \frac{n_0}{5}\left(\frac{V_i}{V_a^{3/4}} - V_a^{1/4}\right), \quad a_1 = n_0\left(\frac{1}{7\,V_a^{3/4}} - \frac{3}{28\,V_a^{3/4}} + \frac{3\,V_i}{28\,V_a^{7/4}}\right),$$

$$a_2 = n_0\left(\frac{1}{12\,V_a^{7/4}} - \frac{7}{96\,V_a^{7/4}} + \frac{7\,V_i}{96\,V_a^{11/4}}\right),$$

$$a_3 = n_0\left(\frac{21}{352\,V_a^{11/4}} - \frac{7}{128\,V_a^{11/4}} + \frac{7\,V_i}{128\,V_a^{15/4}}\right),$$

$$\beta_0 = \frac{2}{13}(n_1 + n_2 V_i), \quad \beta_1 = \frac{2}{17}(n_2 - n_3 V_i), \quad \beta_2 = \frac{1}{5}(n_5 + n_4 V_i),$$

$$\beta_3 = \frac{2}{9}(n_6 + n_1 V_i).$$

Einen (53) analogen Ausdruck für den Ionenstrom im Gebiet II zu machen, bietet kein Interesse, da wir die Rekombination der Ionen und

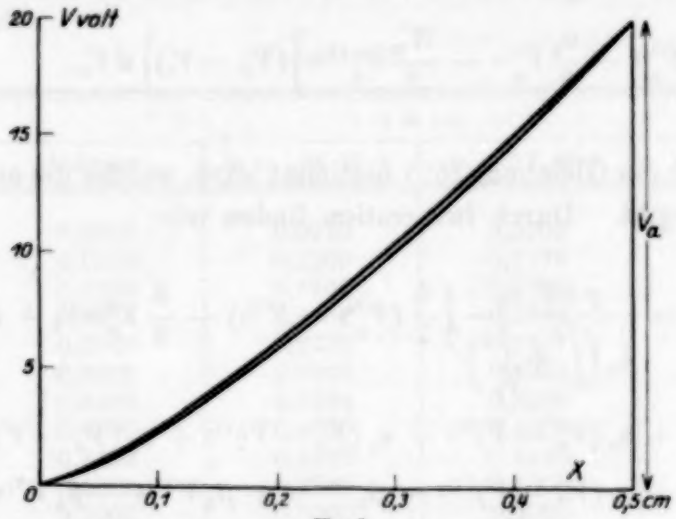


Fig. 5.
Potentialverteilung zwischen den ebenen Elektroden.
$V_a = 20$ Volt. $V_i = 10{,}4$ Volt. $x_a = 0{,}5$ cm.
Untere Kurve $p = 0$,
obere „ $p = 8{,}88 \cdot 10^{-4}$ mm Hg.

Elektronen vernachlässigen und daher der Ionenstrom im Gebiet II als konstant angenommen wird und sein Wert aus (53) bei $V = V_i$ gefunden werden kann. Fig. 7 gibt den Ionenstrom bei $p = 1{,}85 \cdot 10^{-4}$ mm Hg Druck und $V_a = 20$ Volt, $x_a = 0{,}5$ cm als Funktion der Koordinate x, welche für jedes gegebene Potential im Raume zwischen den Elektroden aus (52) und (50) berechnet werden kann. Wie wir vorher sahen, nimmt der von der Kathode ausgehende, durch die Raumladung begrenzte Strom zu, wenn im Raume zwischen den Elektroden positive Ionen vorhanden sind, daher bietet der Betrag dieses auf ein Ion bezogenen Zuwachses

Interesse. Indem wir aus (46') den Strom bei Vorhandensein von Ionen und aus (53) J_n berechnen, gewinnen wir die Kurve der Fig. 8, welche die Größe $\frac{\Delta J_1}{J_n} = \frac{J_1 - J_0}{J_n}$ als Funktion des Potentials im gegebenen

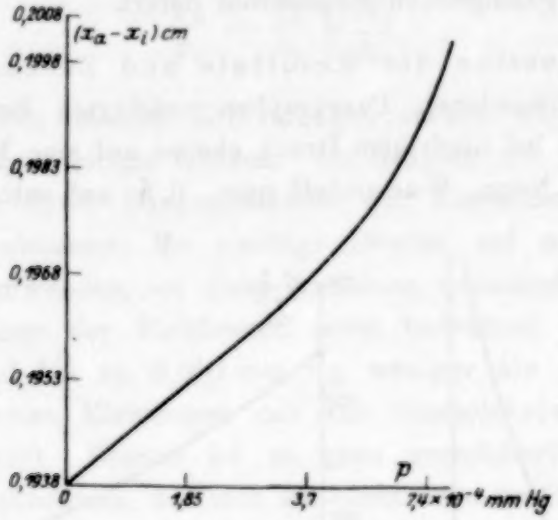


Fig. 6.

Verschiebung der Isopotentialfläche des Ionisierungspotentials bei Druckveränderung.
$V_a = 20$ Volt, $V_i = 10{,}4$ Volt, $x_a = 0{,}5$ cm.

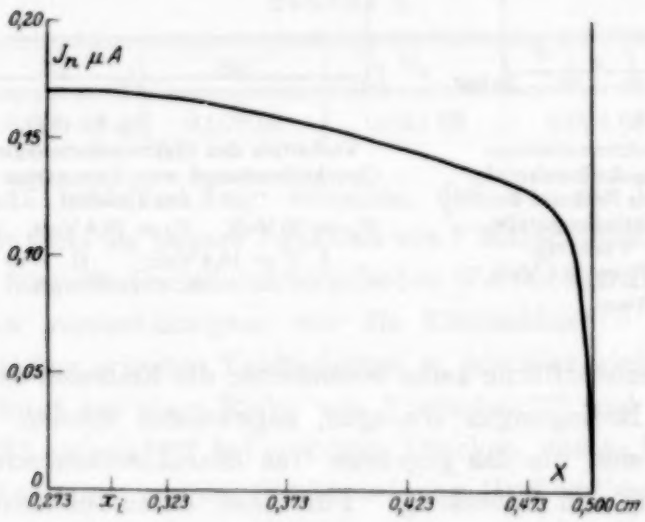


Fig. 7.

Ionenstrom in Quecksilberdampf an verschiedenen Stellen der Entladung.
$p = 1{,}85 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. $V_a = 20$ Volt, $V_i = 10{,}4$ Volt, $x_a = 0{,}5$ cm.

Punkte bei dem Druck des Quecksilberdampfes $0{,}463 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, und Fig. 9, welche dieselbe Größe als Funktion des Druckes im Intervall von 0,463 bis $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ mm Hg für drei Punkte mit den Potentialen 10,4,

15 und 19 Volt ergibt. Der Wert des Ausdruckes $\frac{\Delta J_1}{J_n}$ für einen Punkt der Isopotentialfläche $V = V_i$ stellt eine Größe dar, die gewöhnlich Effektivität eines Ions genannt wird *, da in diesem Falle J_n den gesamten bis zur Kathode gelangenden Ionenstrom liefert.

§ 5. Diskussion der Resultate und Zusammenfassung **. Alle in den vorhandenen Paragraphen erörterten Betrachtungen und Resultate können bei niedrigem Druck ebenso auf eine Reihe von Gasen, z. B. auf Argon, Neon, Wasserstoff usw., d. h. auf solche Gase, welche

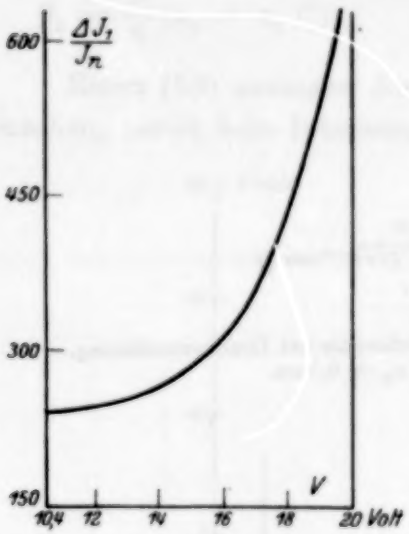


Fig. 8.
Verhältnis des Elektronenstromzuwachses in Quecksilberdampf zum Ionenstrom als Funktion des Potentials einer Entladungsstelle.
$p = 0{,}463 \cdot 10^{-4}$ mm Hg.
$V_a = 20$ Volt, $V_i = 10{,}4$ Volt,
$x_a = 0{,}5$ cm.

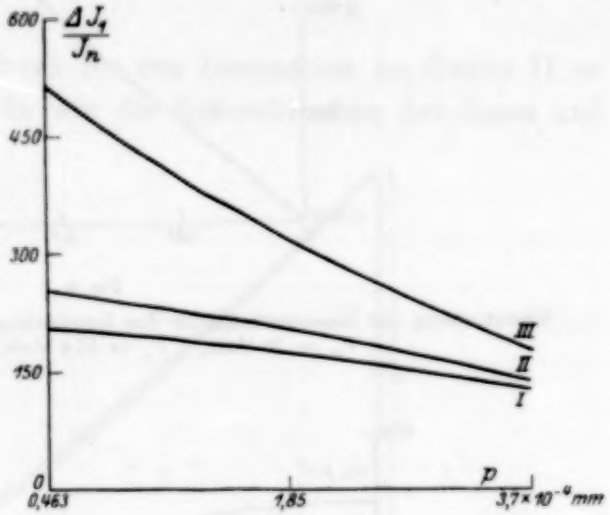


Fig. 9.
Verhältnis des Elektronenstromzuwachses im Quecksilberdampf zum Ionenstrom als Funktion des Druckes.
$V_a = 20$ Volt, $V_i = 10{,}4$ Volt, $x_a = 0{,}5$ cm.
I. $V = 10{,}4$ Volt; II. $V = 15$ Volt;
III. $V = 19$ Volt.

an der Kathodenoberfläche keine besonderen, die Emission der Elektronen beeinflussende Bedingungen erzeugen, angewendet werden. Für unsere Betrachtungen sind die das gegebene Gas charakterisierenden Parameter (V_i, p, M, λ_0, b) von Bedeutung. Für Gase, deren Ionisationspotentiale einander nahe kommen, werden sich (bei gleichem V_a) fast gleiche Werte

---

* K. H. Kingdon, Phys. Rev. **21**, 408, 1923.

** Was den in Phys. Rev. **31**, 1121 (A), 1928 erschienenen Sitzungsbericht betrifft, in dem I. Langmuir der vorliegenden Arbeit verwandte Fragen diskutiert, so ist dieser Sitzungsbericht zu kurz gefaßt, um eine Anknüpfung an den Gedankengang und die Rechnungsweise zu gestatten.

der Integrale (42) und (45) ergeben und folglich auch die gleichen Werte aller Ausdrücke, welche aus (42) und (45) gewonnen werden, wenn der Druck so gewählt ist, daß bei diesem Druck einige charakterisierende Parameter der Bedingung

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{b_1}{b_2}\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

genügen. In allen unseren Erörterungen suchen wir Näherungswerte und vernachlässigen einige Größen. So nehmen wir z. B. an, daß der Elektronenstrom durch Zusammenstöße der Elektronen und der Gasmoleküle nicht abnimmt; für niedrige Drucke, auf welche wir unsere Betrachtungen anwenden, ist diese Annahme vollständig berechtigt, da die freie Weglänge der Elektronen recht bedeutend ist und z. B. für Quecksilberdampf bis zu 0,001 mm Hg weniger als 1 % der von der Kathode emittierten Elektronen mit den Gasmolekeln zusammenstoßen (bei $x_a = 0{,}5$ cm). Ebenso ist es ganz gerechtfertigt, unter diesen Bedingungen anzunehmen, daß sich die Elektronen im Gas unter der Einwirkung des Feldes frei bewegen. Die Werte der Konstanten b entnehmen wir der Abhandlung von Compton und van Voorhis*, die folgende Zahlenwerte haben.

Tabelle 3.

	He	Hg	H_2	A	Ne
b	0,006 45	0,008 08	0,011 68	0,014 65	0,002 64

Man muß noch im Auge behalten, daß wir die Ionisationswahrscheinlichkeit stets als lineare Funktion von V betrachteten, was nur bis zu bestimmten, für jedes Gas charakteristischen Werten zutrifft**. In unseren Berechnungen vernachlässigten wir die Rekombination der Elektronen und Ionen, indem wir den Koeffizienten α_* als sehr klein voraussetzten. In der Tat folgt aus einer Reihe von Versuchen*** und einigen Berechnungen von Thomson**** bei niedrigen Drucken, daß α_* für sich langsam bewegende Ladungen von der Größenordnung 10^{-9} cm³/sec ist. Außerdem

* K. T. Compton und C. C. van Voorhis, l. c. Fig. 6, S. 730.

** Anm. b. d. Korr. In der kürzlich erschienenen Abhandlung hat A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **87**, 1035, 1928, die Ionisationswahrscheinlichkeit des Elektronenstoßes experimentell bestimmt und theoretisch begründet, die sich von den Compton-Voorhisschen Angaben etwas unterscheidet.

*** R. d' E. Atkinson, ZS. f. Phys. **51**, 188, 1928.

**** J. J. Thomson, Phil. Mag. **47**, 337, 1924.

liegt es nahe anzunehmen, daß sich hauptsächlich diejenigen Elektronen rekombinieren, welche ihre Geschwindigkeit beim Zusammenstoß mit Gasmolekeln verloren haben. Die Rekombination in der Nähe der Kathode kann auch nicht bedeutend sein, da die Geschwindigkeit der dorthin gelangenden Ionen groß ist, allerdings größer als V_i. Wie wir früher sahen, ist die anfängliche Ionenraumladungsdichte gerade im Gebiet III ungleichmäßig. Zwischen der Fläche des Ionisationspotentials und der Anode liegt ein Maximum, daher muß eine Diffusion der Ionen stattfinden, welche die Ladungsverteilung ändern wird, was wir in unserer Untersuchung außer acht lassen, ebenso wie die Komponenten der thermischen Bewegung der Ionen und Elektronen. Was die Einwirkung der Variation der mittleren freien Weglänge betrifft, so wurde diese Frage vom Verfasser* früher erörtert. Man darf noch nicht vergessen, daß der Gasdruck und der Elektronenstrom derartig sein müssen, daß keine Umkehr des Anodenfeldes stattfindet, denn dann müßte die Untersuchung der Frage eine Änderung erfahren. So haben wir folgende Fragen näherungsweise erörtert:

1. Die Einwirkung der Maxwellschen Elektronenverteilung auf die Ionisation des Gases durch Elektronenstöße (6), wobei sich herausstellte, daß der Ionisationsgrad aus dem vereinfachten Ausdruck (7') berechnet werden kann.

2. Es sind die Ausdrücke für den Anfangswert des Ionenstroms (11) und (16) in den beiden Entladungsgebieten und den dem stationären Zustand entsprechenden Strom (53) festgestellt worden.

3. Wir haben aus (8) den Anfangswert der Raumladungsdichte der positiven Ionen (15) und (19) abgeleitet.

4. Wir gelangen durch Verwendung der Ausdrücke für den Anfangswert der Raumladungsdichte der positiven Ionen (15) und (19) und durch eine Folge von Annäherungen (24), oder durch Einsetzen von J_1 statt J_0, was, wie auf S. 821 gezeigt wurde, zu demselben Resultat führt, zu drei verschiedenen angenäherten Verallgemeinerungen des Child-Langmuirschen Gesetzes für den stationären Elektronenstrom im schwach ionisierten Gase bei niedrigem Druck, wobei, wie wir sahen, die Ausdrücke (25), (26), (39'), (40'), (46), (47) bei $V_a = V_i$ und bei $p = 0$ in das Child-Langmuirsche Gesetz übergehen; dabei stellen die Annäherungsformeln (25) und (26) bzw. eine untere und eine obere Grenze für den Wert des stabilen Elektronenstroms dar.

* G. Spiwak, l. c.

Diese Arbeit ist in der Vakuum-technischen Abteilung des Staatlichen Experimentellen Elektrotechnischen Instituts (W. E. I.) ausgeführt worden.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Herrn Prof. W. Romanoff für sein freundliches Entgegenkommen und meiner Arbeit entgegengebrachtes Interesse meinen Dank auszusprechen. Ebenso danke ich Herrn Doz. N. Kapzov für manche wertvollen Ratschläge, sowie Herrn Professor W. Stepanoff, dem ich für manche mathematische Hinweise verpflichtet bin.

Physikalisches Institut der I. Staatlichen Universität.

Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen.

Von **L. Szilard** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Januar 1928.)

Es wird untersucht, durch welche Umstände es bedingt ist, daß man scheinbar ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren kann, wenn man ein Intellekt besitzendes Wesen Eingriffe an einem thermodynamischen System vornehmen läßt. Indem solche Wesen Messungen vornehmen, erzeugen sie ein Verhalten des Systems, welches es deutlich von einem sich selbst überlassenen mechanischen System unterscheidet. Wir zeigen, daß bereits eine Art Erinnerungsvermögen, welches ein System, in dem sich Messungen ereignen, auszeichnet, Anlaß zu einer dauernden Entropieverminderung bieten kann und so zu einem Verstoß gegen den zweiten Hauptsatz führen würde, wenn nicht die Messungen selbst ihrerseits notwendig unter Entropieerzeugung vor sich gehen würden. Zunächst wird ganz universell diese Entropieerzeugung aus der Forderung errechnet, daß sie im Sinne des zweiten Hauptsatzes eine volle Kompensation darstellt [Gleichung (1)]. Es wird dann auch an Hand einer unbelebten Vorrichtung, die aber (unter dauernder Entropieerzeugung) in der Lage ist, Messungen vorzunehmen, die entstehende Entropiemenge berechnet und gefunden, daß sie gerade so groß ist, wie es für die volle Kompensation notwendig ist: die wirkliche Entropieerzeugung bei der Messung braucht also nicht größer zu sein, als es Gleichung (1) verlangt.

Es gibt einen schon historisch gewordenen Einwand gegen die allgemeine Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, welcher in der Tat einen recht bedrohlichen Eindruck macht. Es ist dies der Einwand des Maxwellschen Dämons, der in verschiedener Umkleidung auch heute noch immer wieder auftaucht, und vielleicht nicht ganz mit Unrecht insofern, als hinter der präzis gestellten Frage sich quantitative Zusammenhänge zu verbergen scheinen, die bisher nicht aufgeklärt worden sind. Den Einwand in seiner ursprünglichen Formulierung, die mit einem Dämon operiert, welcher die raschen Moleküle abfängt und die langsamen passieren läßt, kann man allerdings mit der Entgegnung abtun, daß wir Menschen den Wert der thermisch schwankenden Parameter ja prinzipiell nicht jeweils erraten können; aber es läßt sich nicht leugnen, daß wir den Wert eines solchen schwankenden Parameters sehr wohl messen könnten und dann sicherlich Arbeit auf Kosten der Wärme gewinnen könnten, indem wir unsere Eingriffe dann je nach dem Resultat der Messung passend einrichten. Freilich bleibt es zunächst dahingestellt, ob wir nicht einen Fehler begehen, wenn wir den eingreifenden Menschen selbst nicht mit zum System rechnen und seine Lebensvorgänge nicht mitberücksichtigen.

Abgesehen von diesem ungeklärten Punkt ist heute erkannt, daß in einem sich selbst überlassenen System trotz der Schwankungserscheinungen kein Perpetuum mobile zweiter Art, d. h. genauer, „keine automatische Wärme niedrigster Temperatur verbrauchende Maschine von fortdauernder endlicher Arbeitsleistung“ wirksam sein kann. Es wäre dies eine Maschine, deren Wirksamkeit, auch wenn man lange Zeiten ins Auge faßt, das Resultat hätte, daß ein Gewicht auf Kosten des Wärmeinhalts eines Wärmereservoirs gehoben wird. Etwas anders ausgedrückt kann man auch sagen, daß, wenn wir die Schwankungserscheinungen benutzen wollen, um Arbeit auf Kosten der Wärme zu gewinnen, wir in derselben Lage sind wie bei einem Glücksspiel, bei welchem wir ab und zu gewisse Beträge gewinnen können, bei dem aber der Erwartungswert (mathematische Hoffnung) des Gewinns null oder negativ ist. Dasselbe gilt für ein System, das zwar nicht ganz sich selbst überlassen ist, bei dem aber die Eingriffe von außen her streng periodisch erfolgen, etwa durch periodisch sich bewegende Maschinen. Diese Erkenntnis betrachten wir als gesichert* und wollen uns hier nur mit den Schwierigkeiten befassen, die auftreten, wenn etwa intelligente Wesen Eingriffe im System vornehmen und die dabei auftretenden quantitativen Zusammenhänge zu erkennen trachten.

Smoluchowski schreibt**: „Soweit unsere jetzigen Kenntnisse reichen, gibt es also trotz molekularer Schwankungen kein automatisches, dauernd wirkendes Perpetuum mobile, aber wohl könnte eine solche Vorrichtung regelmäßig funktionieren, falls sie durch intelligente Wesen in passender Weise betätigt würde. ...

Ein Perpetuum mobile ist also möglich, falls man nach der üblichen Methode der Physik den experimentierenden Menschen als eine Art »Deus ex machina« auffaßt, welcher von dem momentanen Zustand der Natur fortwährend genau unterrichtet ist und die makroskopischen Naturvorgänge in beliebigen Momenten ohne Arbeitsleistung in Gang setzen oder unterbrechen kann. Er brauchte somit durchaus nicht wie ein Maxwellscher Dämon die Fähigkeit zu besitzen, einzelne Moleküle abzufangen, würde sich aber doch schon in obigen Punkten durchaus von wirklichen Lebewesen unterscheiden. Denn die Hervorbringung irgend eines physikalischen Effekts durch Betätigung des sensorischen wie auch des motorischen Nervensystems derselben ist immer mit einer Energieentwertung verbunden, abgesehen davon, daß ihre ganze Existenz an fortwährende Dissipation derselben gebunden ist.

* Vgl. z. B. L. Szilard, ZS. f. Phys. **32**, 753, 1925.

** Vorträge über die kinetische Theorie der Materie u. Elektrizität, S. 89. Leipzig 1914.

Ob also bei Berücksichtigung dieser Umstände wirkliche Lebewesen dauernd, oder wenigstens in regelmäßiger Weise Arbeit auf Kosten der Wärme niederster Temperatur erzeugen könnten, erscheint wohl recht zweifelhaft, wiewohl unsere Unkenntnis der Lebensvorgänge eine definitive Antwort ausschließt. Doch führen die zuletzt berührten Fragen schon über den Rahmen der eigentlichen Physik hinaus ...“

Es scheint nun, daß uns die Unkenntnis der Lebensvorgänge nicht zu stören braucht, um das zu erkennen, auf was es unserer Ansicht nach hier ankommt. Denn wir dürfen ja sicher sein, daß man die intelligenten Wesen, sofern es sich um ihre Eingriffe in ein thermodynamisches System handelt, durch unbelebte Vorrichtungen ersetzen kann, deren „Lebensvorgänge“ sich verfolgen ließen, so daß man feststellen könnte, ob dabei in der Tat eine Kompensation für die Entropieverminderung auftritt, welche durch die Eingriffe der Vorrichtung im System hervorgerufen wird.

Wir wollen zunächst zu erkennen trachten, durch welchen Umstand bei dem Eingreifen intelligenter Wesen in ein thermodynamisches System die in diesem hervorgebrachte Entropieverminderung bedingt wird, und werden dabei sehen, daß es auf Kopplungen besonderer Art zwischen verschiedenen Parametern des Systems ankommt. Wir wollen eine besonders einfache Art dieser bedrohlichen Kopplungen betrachten. Wir werden kurz von einer „Messung“ reden, wenn es uns gelingt, den Wert eines Parameters y (z. B. der Lagenkoordinate des Zeigers eines Meßinstrumentes) in einem Augenblick mit dem Momentanwert eines schwankenden Parameters x des Systems zu koppeln, so daß man aus dem Werte von y Rückschlüsse auf den Wert, den x zum Zeitpunkt der „Messung“ gehabt hat, ziehen kann. Dabei seien x und y nach der Messung wieder entkoppelt, so daß sich x verändern kann, während y noch seinen Wert eine Zeitlang beibehält. Solche Messungen sind keine harmlosen Eingriffe; ein System, in welchem solche Messungen vorkommen, weist ja eine Art Erinnerungsvermögen auf, in dem Sinne, daß man an dem Zustandsparameter y erkennen kann, was für einen Wert ein anderer Zustandsparameter x zu einem früheren Zeitpunkt gehabt hat, und wir werden sehen, daß schon vermöge einer solchen Erinnerung der zweite Hauptsatz verletzt wäre, wenn der Vorgang der Messung sich ohne Kompensation abspielen würde. Daß der zweite Hauptsatz durch diese Entropieverminderungen nicht so stark bedroht ist, wie man es ursprünglich meinen könnte, werden wir dann sehen, wenn wir zunächst erkennen, daß die durch die Eingriffe bedingte Entropieverminderung jedenfalls schon vollständig kompensiert wäre, falls die Vornahme einer solchen Messung ganz universell beispiels-

weise jedesmal mit einer Entropieerzeugung von dem Betrage $k.\log 2$ einherginge. Es wird dann gelingen, ein etwas allgemeineres Entropiegesetz aufzufinden, welches sich ganz universell auf alle Messungen bezieht. Zum Schluß wird dann eine sehr einfache (natürlich unbelebte) Vorrichtung betrachtet, welche in der Lage ist, dauernd „Messungen" vorzunehmen, und deren „Lebensvorgänge" wir leicht verfolgen können. Durch direktes Ausrechnen findet man dann in der Tat eine dauernde Entropieerzeugung von dem Betrage, wie ihn das erwähnte, allgemeinere, aus der Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes hergeleitete Entropiegesetz fordert.

Das erste Beispiel, welches wir als typisch jetzt näher betrachten wollen, ist nun das folgende: Ein etwa stehender Hohlzylinder, der nach unten und oben durch einen Boden, bzw. einen Deckel abgesperrt ist, läßt sich in zwei im allgemeinen ungleich große Hälften vom Volumen V_1 bzw. V_2 teilen dadurch, daß man in irgend einer festgesetzten Höhenlage von der Seite her eine Zwischenwand einschiebt. Diese Zwischenwand bildet einen Stempel, der sich im Zylinder nach oben und unten verschieben läßt. Ein unendlich großes Wärmereservoir von irgend einer Temperatur T sorgt dafür, daß ein etwa im Zylinder vorhandenes Gas bei der Bewegung des Stempels eine isotherme Expansion durchmacht. Dieses Gas soll nun aus einem einzigen Molekül bestehen, welches, solange der Stempel nicht in den Zylinder eingeschoben wird, sich vermöge seiner thermischen Bewegung in dem ganzen Zylinder herumtummelt.

Wir denken uns nun etwa einen Menschen, der zu irgend einem Zeitpunkt den Stempel in den Zylinder hineinschiebt und gleichzeitig irgendwie feststellt, ob nun das Molekül in der oberen oder unteren Hälfte des Zylinders, im Volumen V_1 oder V_2, gefangen ist. Findet er dann etwa, daß das erstere der Fall ist, so wird er den Stempel langsam nach unten schieben, bis der Boden des Zylinders erreicht ist. Während dieser langsamen Bewegung des Stempels bleibt das Molekül selbstverständlich immer oberhalb des Stempels, nicht aber in der oberen Hälfte des Zylinders, prallt vielmehr viele Male gegen den bereits in der unteren Hälfte des Zylinders sich bewegenden Stempel. Das Molekül überträgt auf diese Weise eine gewisse Menge Arbeit auf den Stempel. Es ist dies die Arbeit, die einer isothermen Expansion eines aus einem einzigen Molekül bestehenden idealen Gases vom Volumen V_1 auf das Volumen $V_1 + V_2$ entspricht. Nach einiger Zeit, wenn der Stempel den Boden des Gefäßes erreicht hat, steht dem Molekül wieder das ganze Volumen $V_1 + V_2$ zur Verfügung, und der Stempel wird alsdann herausgezogen. Der Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden, wobei der eingreifende

Mensch den Stempel, je nachdem das Molekül in der oberen oder unteren Hälfte des Stempels gefangen ist, eben nach unten oder nach oben verschiebt, d. h. genauer, etwa mit einem Gewicht, das gehoben werden soll, durch eine mechanische Kraftübertragung jeweils so koppelt, daß das Gewicht durch den Stempel jeweils nach oben verschoben wird. Auf diese Weise wächst die potentielle Energie des Gewichts sicher dauernd. (Die Kraftübersetzung auf das Gewicht wird zweckmäßig so gestaltet, daß die von dem Gewicht auf den Stempel übertragene Kraft bei jeder Stellung des Stempels dem mittleren Druck des Gases gerade das Gleichgewicht hält.) Es ist klar, daß auf solche Weise dauernd Arbeit auf Kosten der Wärme gewonnen wird, sofern die Lebensvorgänge des eingreifenden Menschen nicht mit in Rechnung gestellt werden.

Um zu erkennen, was der Mensch hier eigentlich für das System leistet, stellt man sich am besten vor, daß die Bewegung des Stempels maschinell erfolgt und daß die ganze Tätigkeit des Menschen sich darin erschöpft, daß er die Höhenlage des Moleküls feststellt und daß er einen Hebel, der die Bewegung des Stempels steuert, nach rechts oder nach links legt, je nachdem, ob die festgestellte Höhenlage eine Abwärts- oder eine Aufwärtsbewegung des Stempels erfordert. Das heißt, der Eingriff des Menschen besteht lediglich in der Kopplung von zwei Lagenkoordinaten, nämlich einer Koordinate x, welche die Höhenlage des Moleküls festlegt, mit einer anderen Koordinate y, welche die Lage des Hebels definiert und welche also dafür bestimmend ist, ob dem Stempel eine aufwärts oder abwärts gerichtete Geschwindigkeit erteilt wird. Die Masse des Stempels denkt man sich dabei am besten groß und die erteilte Geschwindigkeit hinreichend hoch, so daß die thermische Agitation, die der Stempel bei der betreffenden Temperatur hat, daneben zu vernachlässigen ist.

Wir wollen bei den Vorgängen des hier betrachteten typischen Beispiels zwei Zeitabschnitte unterscheiden, und zwar:

1. den Zeitabschnitt der Messung, bei welchem der Stempel bereits in die Zylindermitte eingeschoben und das Molekül entweder in der oberen oder unteren Zylinderhälfte eingeschlossen ist, so daß, wenn wir den Koordinatenanfangspunkt passend wählen, seine x-Koordinate auf das Intervall $x > 0$ oder $x < 0$ beschränkt ist;

2. den Zeitabschnitt der Ausnutzung der Messung, währenddessen die Abwärts- oder Aufwärtsbewegung des Stempels erfolgt, den „Zeitabschnitt der Entropieverminderung". Während dieses Zeitabschnitts wird die x-Koordinate des Moleküls keineswegs auf das ursprüngliche Intervall $x > 0$

bzw. $x < 0$ beschränkt bleiben. Vielmehr muß, wenn das Molekül im Zeitabschnitt der Messung sich in der oberen Hälfte des Zylinders befunden hat, so daß $x > 0$ war, das Molekül auf den sich jetzt entsprechend in der unteren Hälfte des Zylinders nach abwärts bewegenden Stempel aufprallen, wenn es auf diesen Arbeit übertragen soll. Das heißt, es muß die x-Koordinate des Moleküls in das Intervall $x < 0$ eintreten. Dagegen wird der Hebel seine der Abwärtsbewegung entsprechende Rechtsstellung während des ganzen Zeitabschnitts beibehalten. Ist diese Rechtslage des Hebels etwa durch $y = 1$ festgelegt (und entsprechend die Linkslage $y = -1$), so sehen wir, daß während des Zeitabschnitts der Messung der Lage $x > 0$ $y = 1$ zugeordnet wird, daß aber nachher $y = 1$ bleibt, obschon x in das andere Intervall $x < 0$ eintritt. Man sieht, daß bei der Ausnutzung der Messung die Kopplung der beiden Parameter x und y wieder verloren geht.

Wir wollen ganz allgemein davon reden, daß ein Parameter y den Wert eines etwa nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz schwankenden Parameters x „mißt", wenn der Wert von y sich danach richtet, welchen Wert der Parameter x zu einem bestimmten Zeitpunkt annimmt. Die Vornahme einer Messung liegt der Entropieverminderung bei den Eingriffen intelligenter Wesen zugrunde.

Es ist nun naheliegend, anzunehmen, daß die Vornahme einer Messung prinzipiell mit einer ganz bestimmten mittleren Entropieerzeugung verbunden ist, und daß dadurch der Einklang mit dem zweiten Hauptsatz wieder hergestellt wird; größer dürfte die bei der Messung entstehende Entropiemenge freilich immer sein, nicht aber kleiner. Genauer gesprochen, müssen hier zwei Entropiegrößen unterschieden werden, die eine, $\bar{S}_1$, wird erzeugt, wenn bei dem Meßprozeß y den Wert 1 annimmt, und die andere, $\bar{S}_2$, wenn y den Wert -1 erhält. Wir können nicht erwarten, ganz allgemein über $\bar{S}_1$ oder $\bar{S}_2$ allein etwas zu erfahren, wohl aber werden wir sehen, daß aus der Annahme, daß diese bei der „Messung" erzeugte Entropiemenge die durch die Ausnutzung erzielte Entropieverminderung des Systems im Sinne des zweiten Hauptsatzes kompensieren muß, ganz allgemein die Beziehung

$$e^{-\frac{\bar{S}_1}{k}} + e^{-\frac{\bar{S}_2}{k}} \leqq 1 \,. \tag{1}$$

folgt.

Man sieht aus dieser Formel, daß wir wohl eine der Größen, also etwa $\bar{S}_1$, beliebig klein machen können, daß aber dann dafür die andere Größe, $\bar{S}_2$, entsprechend groß wird. Es kann ferner auffallen, daß es gar

nicht auf die Größe des betrachteten Intervalls ankommt. Immerhin kann man leicht einsehen, daß es auch gar nicht anders sein kann.

Wir können auch umgekehrt sagen, sobald die bei der Messung entstehenden Entropien S_1 und S_2 der Ungleichung (1) genügen, dürfen wir beruhigt sein, daß dadurch die nachher bei der Messung erzielbare Entropieverminderung schon voll kompensiert wird.

Bevor wir nun auf den Beweis der Ungleichung (1) eingehen, können wir an dem bisher betrachteten mechanischen Beispiel zusehen, wie sich dies alles zusammenreimt. Für die bei der Messung erzeugten Entropien $\bar{S}_1$ und $\bar{S}_2$ machen wir als Spezialfall den Ansatz:

$$\bar{S}_1 = \bar{S}_2 = k \log 2.$$

Dieser Ansatz gehorcht der Ungleichung (1), und der mittlere Wert der bei einer Messung erzeugten Entropiemenge ist (in diesem Spezialfall natürlich unabhängig von dem Verhältnis der Häufigkeit w_1, w_2 der beiden Ereignisse):

$$\bar{S} = k \log 2.$$

Bei dem betrachteten Beispiel erzielt man bei der isothermen Expansion Entropieverminderung*:

$$-s_1 = -k \log \frac{V_1}{V_1 + V_2}; \quad -\bar{s}_2 = -k \log \frac{V_2}{V_1 + V_2},$$

je nachdem, ob beim Einschieben des Stempels das Molekül im Volumen V_1 oder V_2 angetroffen wurde. (Die Entropieverminderung ist gleich dem Quotienten der Wärmemenge, die bei der isothermen Expansion dem Wärmereservoir entzogen wird, und der Temperatur des betreffenden Wärmereservoirs.) Da nun im vorliegenden Falle die Häufigkeit w_1, w_2 der beiden Ereignisse sich verhält wie die Volumina V_1, V_2, so ist der mittlere Betrag der erzeugten Entropie (negative Zahl)

$$s = w_1(+\bar{s}_1) + w_2 \cdot (+\bar{s}_2) = \frac{V_1}{V_1 + V_2} k \log \frac{V_1}{V_1 + V_2} + \frac{V_2}{V_1 + V_2} k \log \frac{V_2}{V_1 + V_2}.$$

Wie man sieht, ist nun in der Tat

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} k \log \frac{V_1}{V_1 + V_2} + \frac{V_2}{V_1 + V_2} k \log \frac{V_2}{V_1 + V_2} + k \log 2 \geqq 0$$

und also

$$\bar{S} + \bar{s} \geqq 0.$$

* Die erzeugte Entropie ist mit $\bar{s}_1$, $\bar{s}_2$ bezeichnet.

Es wäre also tatsächlich im vorliegenden Spezialfall eine volle Kompensation für die bei der Ausnutzung der Messung erzielbare Entropieverminderung vorhanden.

Wir wollen nun darauf verzichten, weiter spezielle Beispiele zu betrachten, und gleich mit Hilfe einer allgemeinen Betrachtung über die hier obwaltenden Verhältnisse Klarheit zu schaffen und Formel (1) abzuleiten versuchen. Wir wollen hierzu das ganze System, in welchem die Koordinate x irgendwelchen thermischen Schwankungen unterworfen ist und durch y in der soeben erörterten Weise gemessen werden kann, in sehr vielen Exemplaren vorgegeben denken, die alle in einem gemeinsamen Kasten eingeschlossen sind. Jedes einzelne dieser Exemplare sei frei beweglich, so daß die einzelnen Systeme als die Moleküle eines idealen Gases betrachtet werden können, die infolge der thermischen Agitation in dem gemeinsamen Kasten voneinander unabhängig umherirren und auf die Wände des Kastens einen bestimmten, der Temperatur der fortschreitenden Bewegung entsprechenden Druck ausüben. Wir werden nun zwei dieser Moleküle als chemisch verschieden und durch semipermeable Wände prinzipiell trennbar ansehen, falls die x-Koordinate für das eine Molekül sich in einem hervorgehobenen Intervall befindet und für das andere Molekül außerhalb des Intervalls. Ebenso werden wir sie als chemisch verschieden ansehen, wenn sie sich nur darin unterscheiden, daß der Wert der y-Koordinate für das eine 1 ist und für das andere -1 beträgt.

Dem Kasten, in welchem diese „Moleküle" eingeschlossen sind, wollen wir nun die Form eines Hohlzylinders geben, in welchem vier Stempel angebracht sind (siehe Fig. 1). A und A' sind fest, die beiden anderen B und B' beweglich, und zwar so, daß der Abstand BB' konstant gleich dem Abstand AA' gehalten wird, wie dies in der Figur durch die beiden Klammern angedeutet ist. A', der Boden, und B, der Deckel des ganzen Gefäßes, sind für alle „Moleküle" undurchdringlich, dagegen A und B' semipermeabel, und zwar A nur permeabel für jene „Moleküle", für welche der Parameter x im hervorgehobenen Intervall $x_1 x_2$ liegt, B' nur permeabel für die übrigen.

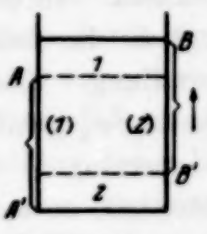


Fig. 1.

Anfänglich liegt der Stempel B bei A und also B' bei A', und alle „Moleküle" befinden sich in dem Zwischenraum. Bei einem bestimmten Bruchteil der Moleküle befindet sich x in dem hervorgehobenen Intervall. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dies bei einem herausgegriffenen

Molekül der Fall ist, sei mit w_1 bezeichnet, dafür, daß x außerhalb des Intervalls fällt, mit w_2. Es gilt dann:

$$w_1 + w_2 = 1.$$

Die Verteilung der y-Parameter möge auf die beiden Werte 1 und -1 in irgend einem Verhältnis, aber jedenfalls von den x-Werten unabhängig sein. Wir denken uns nun etwa durch ein intelligentes Wesen einen Eingriff vorgenommen, durch welchen y der Wert 1 erteilt wird in allen „Molekülen", für welche in dem betreffenden Zeitpunkt x in das hervorgehobene Intervall fällt, und entsprechend im umgekehrten Falle der Wert -1. Tritt dann infolge der thermischen Schwankung bei irgend einem „Molekül" der Parameter x aus dem hervorgehobenen Intervall heraus oder, wie wir uns hier auch ausdrücken können, erleidet das „Molekül" bezüglich x eine monomolekulare chemische Reaktion (durch welche es aus der Modifikation, welche durch den semipermeablen Stempel A durchgelassen wird, in eine Modifikation überführt wird, für welche dieser Stempel undurchlässig ist), so behält der Parameter y zunächst seinen Wert 1 unverändert bei, so daß sich das „Molekül" vermöge des Parameters y während des ganzen späteren Prozesses daran „erinnert", daß x ursprünglich in das hervorgehobene Intervall fiel. Wir werden gleich sehen, welche Rolle diese Erinnerung spielen kann. Nach dem soeben besprochenen Eingriff verschieben wir nun die Stempel, so daß wir ohne Arbeitsleistung die beiden Molekülsorten voneinander trennen. Es liegen dann zwei Gefäße vor, von denen das eine nur die eine Modifikation, das andere nur die andere Modifikation enthält. Jede Modifikation allein nimmt jetzt dasselbe Volumen ein wie früher das Gemisch. In einem dieser Gefäße für sich betrachtet, herrscht jetzt bezüglich der beiden „Modifikationen in x" nicht die Gleichgewichtsverteilung. Das Mengenverhältnis der beiden Modifikationen ist natürlich $w_1 : w_2$ geblieben. Lassen wir bei konstant gehaltenem Volumen und Temperatur in beiden Gefäßen für sich diese Gleichgewichtsverteilung entstehen, so hat dabei die Entropie des Systems bestimmt zugenommen. Denn die Gesamtwärmetönung ist dabei 0, da doch das Verhältnis der beiden „Modifikationen in x" $w_1 : w_2$ sich dabei nicht ändert. Wenn wir die Einstellung der Gleichgewichtsverteilung in beiden Gefäßen für sich auf reversiblem Wege leiten, so wird dabei die Entropie der übrigen Welt um denselben Betrag abnehmen. Die Entropie nimmt also um eine negative Größe zu, und zwar ist der Wert der Entropiezunahme pro Molekül:

$$\bar{s} = k(w_1 \log w_1 + w_2 \log w_2). \qquad (2)$$

(Die Entropiekonstanten, die wir beiden „Modifikationen in x“ zuzuordnen haben, kommen hier nicht explizite vor, weil der Prozeß die Gesamtanzahl der Moleküle, die der einen oder der anderen Modifikation angehören, ungeändert läßt.)

Wir können freilich jetzt durch einfache Rückverschiebung der Stempel die beiden Gase nicht mehr ohne weiteres ohne Arbeitsleistung wieder auf das ursprüngliche Volumen bringen. Denn es sind jetzt etwa in dem Gefäß, welches durch die Stempel $B\,B'$ begrenzt ist, auch solche Moleküle da, deren x-Koordinate außerhalb des hervorgehobenen Intervalls fällt und für die infolgedessen der Stempel A nicht mehr permeabel ist. So sieht man, daß die gefundene Entropieverminderung (2) nicht einen Widerspruch zum zweiten Hauptsatz bedeutet. Solange wir nicht die Tatsache benutzen, daß die Moleküle in dem Gefäß BB' vermöge der Koordinate y sich noch daran „erinnern“, daß die x-Koordinate für die Moleküle dieses Gefäßes ursprünglich im hervorgehobenen Intervall lag, solange ist auch für die errechnete Entropieverminderung bestimmt die volle Kompensation da in der Tatsache, daß die Partialdrucke in den beiden Gefäßen jetzt kleiner sind als im ursprünglichen Gemisch.

Wir können aber nun die Tatsache, daß alle Moleküle im Gefäß BB' die y-Koordinate 1 haben und im anderen Gefäß entsprechend -1, benutzen, um alle Moleküle wieder auf das ursprüngliche Volumen zu bringen. Hierzu brauchen wir bloß die semipermeable Wand A durch eine Wand A^* zu ersetzen, welche semipermeabel ist nicht mit Rücksicht auf x, sondern mit Rücksicht auf y, und zwar so, daß sie permeabel ist für die Moleküle mit der y-Koordinate 1 und impermeabel für die anderen, und umgekehrt B' ersetzen durch einen Stempel B'^*, der impermeabel ist für die Moleküle mit $y = -1$ und permeabel ist für die anderen. Dann lassen sich die beiden Gefäße wieder ohne Arbeitsleistung ineinander verschieben. Die Verteilung der y-Koordinate auf 1 und -1 ist nunmehr von den x-Werten statistisch unabhängig geworden, und wir können außerdem noch die ursprüngliche Verteilung auf 1 und -1 herstellen: wir durchliefen so einen vollständigen Kreisprozeß. Die einzige Veränderung, die wir dann zu registrieren haben, ist die erzielte Entropieverminderung von dem Betrage (2),

$$\bar{s} = k(w_1 \log w_1 + w_2 \log w_2).$$

Wenn wir also nicht zugeben wollen, daß der zweite Hauptsatz verletzt ist, so müssen wir schließen, daß der Eingriff, der die

Kopplung zwischen y und x bewirkt, die Messung von x durch y, unlöslich mit einer Entropieerzeugung verknüpft ist. Wird ein bestimmter Weg zur Erzielung dieser Kopplung eingeschlagen, und wird die dabei notwendig erzeugte Entropiemenge mit S_1 und S_2 bezeichnet, wobei dann S_1 die mittlere Entropievergrößerung angibt, die eintritt, wenn y den Wert 1 erhält, und entsprechend S_2 die, welche eintritt, wenn y den Wert -1 erhält, so wird die bei einem solchen im Mittel erzeugte Entropiemenge gegeben sein durch

$$w_1 S_1 + w_2 S_2 = \bar{S}.$$

Damit der zweite Hauptsatz zu Recht besteht, muß diese Entropiemenge größer sein als die durch die Verwertung der Messung erzielbare Entropieverminderung $\bar{s}$ nach (2). Es muß daher gelten:

$$\bar{S} + \bar{s} \geqq 0,$$

$$w_1 S_1 + w_2 S_2 + k(w_1 \log w_1 + w_2 \log w_2) \geqq 0. \tag{3}$$

Diese Ungleichheit muß für beliebige Werte von w_1 und w_2 gelten*; natürlich darf die Nebenbedingung $w_1 + w_2 = 1$ nicht verletzt sein. Im besonderen fragen wir danach, bei welchem w_1 und w_2 für gegebene S-Werte der Ausdruck ein Minimum wird. Auch für dieses Wertepaar w_1 und w_2 muß die Ungleichheit (3) noch gelten. Unter der erwähnten Nebenbedingung tritt das Minimum ein, wenn

$$\frac{S_1}{k} + \log w_1 = \frac{S_2}{k} + \log w_2 \tag{4}$$

gilt. Dann ist aber

$$e^{-\frac{S_1}{k}} + e^{-\frac{S_2}{k}} \leqq 1.$$

Dies kann man sehr einfach sehen, wenn man die Bezeichnung

$$\frac{S_1}{k} + \log w_1 = \frac{S_2}{k} + \log w_2 = \lambda$$

einführt. Es ist dann

$$w_1 = e^{\lambda} \cdot e^{-\frac{S_1}{k}}; \quad w_2 = e^{\lambda} \cdot e^{-\frac{S_2}{k}}. \tag{5}$$

Setzt man diese Werte in die Ungleichheit (3) ein, so ergibt sich

$$\lambda e^{\lambda}\left(e^{-\frac{S_1}{k}} + e^{-\frac{S_2}{k}}\right) \geqq 0.$$

Es gilt also auch

$$\lambda \geqq 0.$$

* Die Entropievergrößerung kann ja nur von der Art der Messung und seinem Resultate, nicht aber davon abhängen, wie viele Systeme der einen oder anderen Art vorhanden sind.

Setzt man aber die Werte für w_1 und w_2 aus (5) in die Gleichung $w_1 + w_2 = 1$ ein, so erhält man

$$e^{-\frac{S_1}{k}} + e^{-\frac{S_2}{k}} = e^{-\lambda}.$$

Und wegen $\lambda \geqq 0$ gilt also

$$e^{-\frac{S_1}{k}} + e^{-\frac{S_2}{k}} \leqq 1. \tag{6}$$

Diese Formel muß also ganz allgemein gelten, wenn die Thermodynamik nicht verletzt sein soll.

Solange wir die Eingriffe durch intelligente Wesen vornehmen lassen, ist freilich eine direkte Nachprüfung ausgeschlossen. Wir können jedoch versuchen, einfache unbelebte Vorrichtungen anzugeben, welche eine solche Kopplung bewirken, und zusehen, ob dabei in der Tat eine Entropie erzeugt wird und von welchem Betrage. Wenn wir erst einmal erkannt haben, daß es lediglich auf eine bestimmte charakteristische Art der Kopplung, eine „Messung", ankommt, so brauchen wir nicht irgendwelche komplizierten Modelle zu konstruieren, welche die Eingriffe der Lebewesen weitgehend nachahmen, sondern können uns mit dem Zustandebringen dieser besonderen, mit Erinnerung behafteten Kopplung begnügen.

Bei dem Beispiel, das wir hier anführen wollen, wird die Lagenkoordinate eines hin und her schwankenden Zeigers durch den Energieinhalt eines Körpers K „gemessen". Der Zeiger soll zunächst rein mechanisch bewirken, daß der Körper K, durch dessen Energieinhalt die Lage des Zeigers gemessen werden soll, je nach Lage des Zeigers mit dem einen von zwei Zwischenstücken, A bzw. B, wärmeleitend verbunden ist, und zwar so, daß der Körper mit A verbunden ist, solange die Koordinate, welche die Lage des Zeigers festlegt, in ein bestimmtes hervorgehobenes, im übrigen aber beliebig großes oder kleines Intervall a fällt, und sonst, im Intervall b, mit B. Beide Zwischenstücke seien bis zu einem gewissen Zeitpunkt, dem Zeitpunkt der „Messung", mit einem Wärmereservoir von der Temperatur T_0 in thermischem Kontakt. In diesem Zeitpunkt wird etwa durch eine periodisch funktionierende mechanische Vorrichtung das Zwischenstück A in reversibler Weise auf die Temperatur T_A abgekühlt, d. h. nach sukzessiver Berührung mit Wärmereservoiren von Zwischentemperaturen mit einem Wärmereservoir von der Temperatur T_A in Berührung gebracht. Gleichzeitig wird das Zwischenstück B in derselben Weise auf die Temperatur T_B erwärmt. Alsdann

werden die Zwischenstücke wieder von den betreffenden Wärmereservoiren thermisch isoliert.

Wir setzen voraus, daß die Lage des Zeigers sich so langsam verändert, daß alle hier skizzierten Operationen noch bei ein und derselben Zeigerlage vorgegangen sind. Fiel die Lagenkoordinate des Zeigers in das hervorgehobene Intervall, so war während der erwähnten Operation der Körper mit dem Zwischenstück A verbunden und ist infolgedessen jetzt auf die Temperatur T_A abgekühlt. Im umgekehrten Falle ist der Körper jetzt auf die Temperatur T_B erwärmt. Sein Energieinhalt wird also, je nachdem wie die Zeigerlage zu dem Zeitpunkt der „Messung" war, der Temperatur T_A entsprechend klein oder der Temperatur T_B entsprechend groß sein und seinen Wert beibehalten, auch wenn der Zeiger nun im Laufe der Zeit aus dem hervorgehobenen Intervall austritt bzw. in dasselbe eintritt. Nach einiger Zeit, während der Zeiger weiter seine Schwankungen ausführt, läßt sich dann aus dem Energieinhalt des Körpers K kein Schluß mehr auf die augenblickliche Lage des Zeigers ziehen, wohl aber ein sicherer Schluß auf die Lage des Zeigers zum Zeitpunkt der Messung. Dann ist die Messung vollbracht.

Die erwähnte periodisch funktionierende mechanische Vorrichtung, die uns hier die Eingriffe vornimmt, soll dann nach der vollbrachten Messung die jetzt thermisch isolierten Zwischenstücke A und B mit dem Wärmereservoir T_0 direkt in Verbindung bringen. Dies hat den Zweck, den Körper K, der jetzt mit einem der beiden Zwischenstücke ebenfalls in Verbindung steht, wieder in den ursprünglichen Zustand zu bringen, in welchem er vor der „Messung" war. Die direkte Verbindung der Zwischenstücke und damit des auf T_A abgekühlten bzw. T_B erwärmten Körpers K mit dem Reservoir T_0 bewirkt notwendig eine Entropievergrößerung. Dies läßt sich aber gar nicht vermeiden, denn es hätte jetzt keinen Sinn, etwa das Zwischenstück A durch sukzessive Berührung mit Reservoiren von Zwischentemperaturen in reversibler Weise auf die Temperatur T_0 erwärmen zu wollen und B ebenso abzukühlen; denn nach vollbrachter Messung wissen wir nicht, mit welchem der beiden Zwischenstücke der Körper K jetzt im Kontakt steht, und ebensowenig wissen wir, ob er zuletzt mit T_A oder T_B in Verbindung gestanden hat. Wir wissen also auch nicht, ob wir Zwischentemperaturen zwischen T_A und T_0 oder T_0 und T_B anwenden sollen.

Der Betrag der auf diese Weise im Mittel pro Messung erzeugten Entropiemengen $\bar{S}_1$ und $\bar{S}_2$ läßt sich angeben, falls die Wärmekapazität als Funktion der Temperatur $\bar{u}(T)$ für den Körper K bekannt ist, denn

die Entropie ist ja aus der Wärmekapazität zu berechnen; von der Wärmekapazität der Zwischenstücke wird natürlich abstrahiert. War die Lagenkoordinate des Zeigers zum Zeitpunkt der „Messung" in dem hervorgehobenen Intervall und entsprechend der Körper mit dem Zwischenstück A in Verbindung, so wurde den Wärmereservoiren bei der sukzessiven Abkühlung die Entropie

$$\int_{T_A}^{T_0} \frac{1}{T} \frac{d\bar{u}}{dT} dT$$

zugeführt. Dafür wurde aber nachher bei der direkten Berührung mit dem Wärmereservoir T_0 diesem Wärmereservoir die Entropie

$$\frac{\bar{u}(T_0) - \bar{u}(T_A)}{T_0}$$

entzogen. Es wurde also in summa die Entropie mit dem Betrage

$$S_A = \frac{\bar{u}(T_A) - \bar{u}(T_0)}{T_0} + \int_{T_A}^{T_0} \frac{1}{T} \frac{d\bar{u}}{dT} dT \tag{7}$$

vermehrt. Analog wird die Entropie, wenn der Körper zum Zeitpunkt der „Messung" mit dem Zwischenstück B in Verbindung war, den Zuwachs

$$S_B = \frac{\bar{u}(T_B) - \bar{u}(T_0)}{T_0} + \int_{T_B}^{T_0} \frac{1}{T} \frac{d\bar{u}}{dT} dT \tag{8}$$

erfahren.

Wir wollen nun diese Ausdrücke auswerten für den besonders einfachen Fall, daß der Körper, dessen wir uns bedienen, nur zwei Energiezustände, einen unteren und einen oberen Zustand, besitzt. Ist ein solcher Körper mit einem Wärmereservoir von irgend einer Temperatnr T in thermischer Berührung, dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß er sich im unteren bzw. oberen Zustand befindet, gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} p(T) &= \frac{1}{1 + g e^{-\frac{u}{kT}}} \\ \text{bzw.} \quad q(T) &= \frac{g e^{-\frac{u}{kT}}}{1 + g e^{-\frac{u}{kT}}}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Dabei bedeutet u den Energieunterschied der beiden Zustände und g das statistische Gewicht. Die Energie des unteren Zustandes können wir, ohne daß dies eine Einschränkung bedeuten würde, gleich Null setzen. Es ergibt sich dann*

$$\left.\begin{aligned} S_A &= q(T_A)\, k \log \frac{q(T_A)}{q(T_0)} \frac{p(T_0)}{p(T_A)} + k \log \frac{p(T_A)}{p(T_0)} \\ \text{bzw.} \\ S_B &= p(T_B)\, k \log \frac{q(T_0)}{q(T_B)} \frac{p(T_B)}{p(T_0)} + k \log \frac{q(T_B)}{q(T_0)}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Dabei bedeuten q und p die durch Formel (9) gegebenen Funktionen von T, die hier für die betreffenden Argumente T_0, T_A und T_B zu nehmen sind.

Wollen wir nun erreichen, daß ein sicherer Schluß von dem Energieinhalt des Körpers K auf die Lagenkoordinate des Zeigers möglich sei, wie dies bei der hier verwendeten begrifflichen Abgrenzung für die „Messung" zu fordern ist, so müssen wir erreichen, daß der Körper sicher in den unteren Zustand gerät, wenn er mit T_A in Berührung kommt, und sicher in den oberen Zustand, wenn er mit T_B in Berührung kommt, was der Aussage entspricht, daß

$$p(T_A) = 1, \quad q(T_A) = 0; \qquad p(T_B) = 0, \quad q(T_B) = 1$$

gilt. Dies läßt sich zwar nicht erreichen, aber beliebig genau approximieren dadurch, daß man T_A gegen den absoluten Nullpunkt und das statistische Gewicht g gegen Unendlich gehen läßt. [Bei dem Grenzübergang wird auch T_0 verändert so, daß $p(T_0)$ und $q(T_0)$ festgehalten werden.] Aus den Formeln (10) wird dann

$$S_A = -k \log p(T_0); \quad S_B = -k \log q(T_0), \tag{11}$$

und wenn wir nun den Ausdruck $e^{-\frac{S_A}{k}} + e^{-\frac{S_B}{k}}$ bilden, so finden wir

$$e^{-\frac{S_A}{k}} + e^{-\frac{S_B}{k}} = 1.$$

Es konnte also der durch unsere vorangehende Überlegung gerade noch zugelassene Grenzfall realisiert werden; die Verwendung von semipermeablen Wänden nach Fig. 1 erlaubt eine volle Ausnützung der Messung: Ungleichung (1) läßt sich sicher nicht verschärfen.

Wie wir an diesem Beispiel gesehen haben, kann eine einfache unbelebte Vorrichtung mit Bezug auf das, was wesentlich ist, dasselbe

* Siehe den Anhang am Schluß der Arbeit.

leisten, was die Eingriffe intelligenter Wesen leisten würden. Wir haben an diesem Beispiel die „Lebensvorgänge" einer unbelebten Vorrichtung verfolgt und sehen können, daß durch sie genau die von der Thermodynamik geforderte Entropiemenge erzeugt wird.

Anhang. In dem betrachteten Falle, wenn die Häufigkeit der beiden Zustände von der Temperatur nach den Formeln

$$p(T) = \frac{1}{1 + g e^{-\frac{u}{kT}}}; \quad q(T) = \frac{g e^{-\frac{u}{kT}}}{1 + g e^{-\frac{u}{kT}}}$$

abhängt und somit die mittlere Energie des Körpers durch

$$\bar{u}(T) = u\, q(T) = \frac{u g e^{-\frac{u}{kT}}}{1 + g e^{-\frac{u}{kT}}}$$

gegeben ist, gilt die Identität

$$\frac{1}{T}\frac{d\bar{u}}{dT} = \frac{d}{dT}\left\{\frac{\bar{u}(T)}{T} + k \log\left(1 + e^{-\frac{u}{kT}}\right)\right\}.$$

Damit können wir den Ausdruck

$$S_A = \frac{\bar{u}(T_A) - \bar{u}(T_0)}{T_0} + \int_{T_A}^{T_0} \frac{1}{T}\frac{d\bar{u}}{dT}\, dT$$

auch schreiben:

$$S_A = \frac{\bar{u}(T_A) - \bar{u}(T_0)}{T_0} + \left\{\frac{\bar{u}(T)}{T} + k \log\left(1 + g e^{-\frac{u}{kT}}\right)\right\}_{T_A}^{T_0},$$

und indem wir die Grenzen einsetzen, erhalten wir

$$S_A = \bar{u}(T_A)\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_A}\right) + k \log \frac{1 + g e^{-\frac{u}{kT_0}}}{1 + g e^{-\frac{u}{kT_A}}}.$$

Schreiben wir nun in diesem letzten Ausdruck zunächst gemäß (9)

$$1 + g e^{-\frac{u}{kT}} = \frac{1}{p(T)}$$

für T_A und T_0, so erhalten wir

$$S_A = \bar{u}(T_A)\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_A}\right) + k \log \frac{p(T_A)}{p(T_0)},$$

und wenn wir dann noch gemäß (12)

$$\bar{u}(T_A) = u\, q(T_A)$$

schreiben, so wird daraus

$$S_A = q(T_A)\left(\frac{u}{T_0} - \frac{u}{T_A}\right) + k \log \frac{p(T_A)}{p(T_0)}.$$

Schreiben wir schließlich noch gemäß (9)

$$\frac{u}{T} = -k \log \frac{q(T)}{g\, p(T)}$$

für T_A und T_0, so erhalten wir

$$S_A = q(T_A)\, k \log \frac{p(T_0)}{q(T_0)} \frac{q(T_A)}{p(T_A)} + k \log \frac{p(T_A)}{p(T_0)}.$$

Die entsprechende Formel für S_B erhalten wir, indem wir hier den Index A mit B vertauschen. Wir erhalten dann:

$$S_B = q(T_B)\, k \log \frac{p(T_0)}{q(T_0)} \frac{q(T_B)}{p(T_B)} + k \log \frac{p(T_B)}{p(T_0)}.$$

Erstere ist die Formel, die im Text für S_A angeführt ist.

Wir können die Formel für S_B auch noch auf etwas andere Gestalt bringen, indem wir

$$q(T_B) = 1 - p(T_B)$$

schreiben, ausmultiplizieren und das erste und letzte Glied zusammenziehen. Es wird dann:

$$S_B = p(T_B)\, k \log \frac{q(T_0)}{p(T_0)} \frac{p(T_B)}{q(T_B)} + k \log \frac{q(T_B)}{q(T_0)}.$$

Dies ist die Formel, die im Text für S_B angeführt ist.

Die Reichweiteschwankungen der α-Strahlen*.

Von **Peter Preisler** in Kiel.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1929.)

Es wurden die Reichweiteschwankungen der α-Strahlen von ThC′ in Luft, Glimmer und Wismut mit dem Geigerschen Spitzenzähler untersucht. Die gefundenen Streubreiten sind wesentlich größer, als sich nach den zurzeit vorliegenden Theorien berechnet. Es wird aber gezeigt, daß sowohl die eigenen Messungen als auch einige schon bekannte Unregelmäßigkeiten des atomaren Bremsvermögens sich befriedigend erklären lassen, wenn man annimmt, daß für die Brems- und Streuwirkung einer Substanz nicht nur Zahl und Lage der Elektronen, sondern auch ihre Geschwindigkeit im Atom maßgebend ist.

§ 1. Einleitung. Die Reichweite eines α-Strahles ist durch seine Anfangsgeschwindigkeit und die Natur des absorbierenden Materials noch nicht ganz bestimmt, sondern es ist mit statistischen Schwankungen zu rechnen.

Man betrachte z. B. das in Fig. 1 gezeichnete homogene Bündel von α-Strahlen. Obgleich alle Einzelstrahlen mit der gleichen Anfangsgeschwindigkeit v_0 von der aktivierten Fläche ausgehen, ergibt sich ein gewisser Streubereich der Endstellen. Die anfänglich konstante Teilchenzahl im Bündel muß demnach am Ende der Reichweite etwa abnehmen, wie rechts angedeutet, d.h. etwa in Form eines Gaußschen Fehlerintegrals.

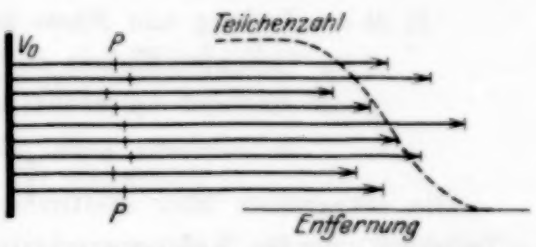


Fig. 1. Zur Definition der Reichweitestreuung.

Der Begriff „Reichweitestreuung“ wird aber auch noch in einem allgemeineren Sinne gebraucht, indem man darunter die allmähliche Verschiebung der Stellen gleicher Energie in einem α-Strahlenbündel versteht. Man kann dann jedem Orte der Reichweite eine Verteilungskurve zuordnen (vgl. z. B. die Punktstellen $P - P$ in Fig. 1), und die schließliche Endstreuung erscheint als Streubreite der Stellen mit der Energie Null, also nur als Grenzfall.

Nach den Theorien von L. Flamm** und N. Bohr*** sollen diese Reichweitedifferenzen ausschließlich von zufallsstatistischen Schwankungen

* Kieler Dissertation 1928.

** L. Flamm, Wiener Ber. **123** [2a], 1393, 1914.

*** N. Bohr, Phil. Mag. **30**, 581, 1915.

der Elektronendichte im absorbierenden Material herrühren. Daher ist die Untersuchung der Reichweiteschwankungen besonders geeignet, die Grundannahmen der Bremstheorie zu prüfen.

§ 2. Die Bohrsche Theorie. Diese Theorie der Reichweite und Reichweitestreuung rechnet unter rein klassischen Voraussetzungen (Coulombsches Gesetz und klassische Stoßmechanik) und führt kurz zu folgendem Ergebnis: Wenn der α-Strahl in ein absorbierendes Material eintritt, wird er durch die umgebenden Atome allmählich abgebremst, und zwar hauptsächlich durch die Elektronen des Atoms. Die Wirkung der Kerne beschränkt sich auf Richtungsänderungen ohne merklichen Energieverlust des α-Teilchens. Für den vorliegenden Zweck darf man also die Kerne ganz außer Betracht lassen und so rechnen, als ob der α-Strahl in ein „Elektronengas" bestimmter Dichte einträte. Die vom α-Teilchen an ein Einzelelektron übertragene Energie ist

$$\left.\begin{aligned} Q &= \frac{2\,e^2 E^2}{m\,v^2} \cdot \frac{1}{p^2 + \lambda^2}, \\ \text{worin} \qquad \lambda &= \frac{e\,E(m+M)}{v^2 \,.\, m\,M}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Dabei bedeutet

e, m = Ladung und Masse des Elektrons,
E, M = Ladung und Masse des α-Teilchens,
v = Geschwindigkeit des α-Teilchens,
p = Abstand des Elektrons von der Bahn des α-Teilchens, auch „Stoßparameter" genannt.

Die Integration über sämtliche Elektronen, die um die Bahn des α-Teilchens von der Anfangsgeschwindigkeit v_0 bis zum Ende der Reichweite $v = 0$ herumliegen, liefert dann für die wahrscheinlichste Reichweite R_0 den Wert

$$R_0^{-1} = 4\,\pi\,\sigma \cdot \frac{e^2 E^2}{m} \int_{v_0}^{0} v^{-3}\,dv \int \frac{p\,dp}{p^2 + \lambda^2}. \tag{2}$$

Dabei bedeutet σ die Elektronendichte, d. h. Anzahl pro 1 cm³. Das Integral $\int \frac{p\,dp}{p^2 + \lambda^2}$ darf, um einen endlichen Wert zu ergeben, nur von 0 bis zu einer oberen Grenze p_1 genommen werden. Das ist die für die ganze Theorie der Reichweite charakteristische Schwierigkeit. Bohr läßt diese Grenze p_1 bestimmt sein durch eine quasielastische Bindung

des Elektrons an den Kern, wie sie in der klassischen Dispersionstheorie angenommen wird. Daraus folgt, daß zu setzen ist

$$p_\nu = \frac{1{,}123\, v}{2\pi\nu},$$

worin ν die Eigenfrequenz des Elektrons in seiner normalen Bahn bedeutet. Der Radius p_ν des Bremsraumes, d. h. des Raumes, in dem noch alle Elektronen zur Bremsung beitragen, sinkt also proportional der Geschwindigkeit des gebremsten α-Teilchens. Dadurch entsteht eine

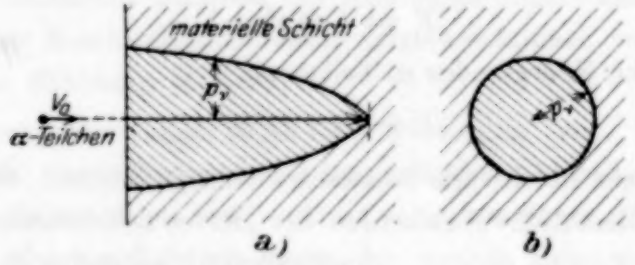


Fig. 2. Bremstrichter eines Einzelstrahles nach N. Bohr: a) im Längsschnitt, b) im Querschnitt.

Art trichterförmiger Raum, wie in Fig. 2 in Längs- und Querschnitt dargestellt ist. Für kompliziertere Atome ist dieser Raum für jede Elektronengruppe gleicher Eigenfrequenz ν verschieden.

Es ist also

$$\int_0^{p_\nu} \frac{p\,dp}{p^2+\lambda^2} = \ln\frac{p_\nu}{\lambda} = \ln\frac{1{,}123\, v^3 \,.\, M\,.\, m}{2\pi\nu\,.\,Ee(M+m)}.$$

Dieser Wert ergibt, in Gleichung (2) eingesetzt:

$$R_0^{-1} = 4\pi\sigma\cdot\frac{e^2E^2}{m}\int_{v_0}^{0} v^{-3}\ln\left[\frac{1{,}123\, v^3\,.\,Mm}{2\pi\nu\,.\,Ee\,.\,(M+m)}\right]dv. \qquad (3)$$

Dies ist also der Zusammenhang von Reichweite und Geschwindigkeit nach Bohr. Neuere quantentheoretische Abänderungen* unterscheiden sich nur dadurch, daß die Dispersionsfrequenzen ν durch quantentheoretische Größen ersetzt werden.

Es ist wichtig, daß die Streuung der Reichweiten als solche von dieser Schwierigkeit der Elektronenbindung unabhängig ist. Sie rührt nämlich hauptsächlich her von den wenigen intensiven Stößen in unmittel-

* G. H. Henderson, Phil. Mag. (6) **44**, 680, 1922; R. H. Fowler, Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 521, 1923; **22**, 793, 1925; E. Fermi, ZS. f. Phys. **29**, 315, 1924.

barer Nähe der Bahnlinie des α-Teilchens, wo das Elektron als frei behandelt werden kann. Aus der Annahme, daß die Schwankung der Elektronendichte σ (Zahl pro cm³) rein zufallsstatistisch, d. h. völlig regellos ist, folgt, daß die Einzelreichweiten R in normaler Gaußscher Streuung um obigen wahrscheinlichsten Wert R_0 verteilt sind. Für die mittlere Abweichung $\pm \bar{\Delta} R$ von R_0 ergibt sich

$$(\bar{\Delta} R)^2 = 2P \int_0^T \left(\frac{dT}{dx}\right)^{-3} dT. \tag{4}$$

Dabei ist

$$T = \tfrac{1}{2} M v^2,$$

also die kinetische Energie des α-Teilchens,

und

$$P = 4\pi\sigma e^2 E^2,$$

ein längs der ganzen Reichweite konstanter Streuparameter. Gleichung (4) stellt also das allmähliche Anwachsen der „Reichweitenstreuung" mit abnehmender kinetischer Energie T dar. Die hieraus folgende Abhängigkeit von der Reichweite wird für ein Beispiel (Ra C') in Fig. 3 graphisch dargestellt. In diesem Falle beträgt der schließlich erreichte Endwert der Streuung $\pm 0{,}8$ mm. Man beachte die starke Zunahme in den ersten Zentimetern.

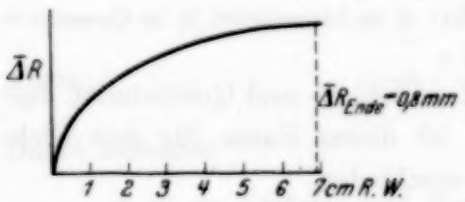


Fig. 3. Das allmähliche Anwachsen der Streuung längs der Reichweite (Ra C').

Der Verteilungskoeffizient ϱ ist definiert als das Verhältnis der mittleren* Abweichung vom wahrscheinlichsten Werte $\bar{\Delta} R$ zum wahrscheinlichsten Werte R_0. Also

$$\varrho = \frac{\bar{\Delta} R}{R_0}.$$

Zahlenmäßig ergibt sich z. B. als Endwert der Streuung in Luft für die α-Strahlen von Th C' (8,617 cm Reichweite)

$$\varrho = 1{,}07 \cdot 10^{-2}.$$

§ 3. Die bisherigen Messungen der Reichweitestreuung. Die Verteilungskurve der Reichweiten wurde bereits nach verschiedenen Methoden bestimmt. Die Ergebnisse aller dieser Messungen stimmen aber nur wenig überein.

* Die „mittlere" Schwankung ist nach Gauss dadurch definiert, daß ihr Quadrat gleich dem arithmetischen Mittel der Quadrate der Abweichungen der Einzelmessungen vom wahrscheinlichsten Werte ist.

Die ersten von Geiger mit der Szintillationsmethode* erhaltenen Streuungswerte erwiesen sich bald bei Nachprüfung durch die photographische Methode** als zu groß. Streuungswerte — mit unvollkommener Apparatur bestimmt — werden sich stets leichter zu groß als zu klein ergeben.

Die Ionisationsmethode*** eignet sich prinzipiell nur für einen rohen Vergleich der Streuung in verschiedenen Substanzen. Auch die beiden Messungen mit der Nebelkammer**** führten zu sehr widersprechenden Ergebnissen, wahrscheinlich infolge der prinzipiellen Schwierigkeit, daß sich der Gasdruck während der Aufnahme ändert und dadurch schwer kontrollierbare Reichweitedifferenzen entstehen können, welche die Messung der normalen Streuung fälschen.

Am genauesten sind wohl die Messungen von Briggs †. Die Überlegenheit seiner Methode der magnetischen Ablenkung — allen vorgenannten Arbeiten gegenüber — liegt vor allem darin, daß er die Streuung der Punkte gleicher Energie längs der ganzen Reichweite — also vom allmählichen Einsetzen bis zum schließlichen Endwert — verfolgen und mit der Theorie [vgl. § 2, Gleichung (4)] vergleichen konnte. Seine Ergebnisse lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

a) An allen Orten der Reichweite sind die Stellen gleicher Energie gaußisch symmetrisch um den wahrscheinlichsten Wert verteilt, wie die Bohrsche Theorie fordert.

b) Die Zunahme der Wahrscheinlichkeitskonstanten $\bar{\Delta} R$ mit Abnahme der kinetischen Energie T scheint ebenfalls der theoretischen Funktion zu folgen, oder anders ausgedrückt: der Streuparameter P erweist sich als gut konstant längs der ganzen Reichweite von Ra C′.

c) Zahlenmäßig ist jedoch P um den Faktor 2 zu groß, alle $\bar{\Delta} R$ also um den Faktor etwa 1,4.

Wie schon angegeben, ist $P = 4\pi\sigma . e^4 E^2$, hängt also außer von den Ladungen des Elektrons und des α-Teilchens nur von der Elektronendichte σ ab. Die Streuung in Glimmer ergibt sich experimentell also

---

* H. Geiger, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 505, 1910; T. S. Taylor, Phil. Mag. **26**, 405, 1913; J. P. Rothensteiner, Wiener Ber. **125** [2a], 1237, 1916.

** W. Makower, Phil. Mag. **32**, 222, 1916.

*** G. H. Henderson, ebenda **44**, 222, 1916.

**** J. Curie, Journ. de phys. et le Radium **4**, 170, 1923; J. Curie und N. Yamada, C. R. **179**, 761, 1924. — L. Meitner und K. Freitag, ZS. f. Phys. **37**, 481, 1926.

† G. H. Briggs, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 313, 1927.

so, als ob die Elektronendichte doppelt so groß wäre, als sich aus den Ordnungszahlen berechnet. Der Widerspruch mit der Theorie ist also sehr elementarer Art.

§ 4. Methodik der eigenen Messungen. Bei diesen Unstimmigkeiten mußte es von Wert sein, die Verteilungskurve der Reichweiten noch einmal nach einer anderen, möglichst direkten Methode zu bestimmen*. Als solche kommt der Spitzenzähler in Frage; denn da mit ihm die Teilchenzahlen an jedem Punkte des Streubereiches unmittelbar ausgezählt werden können, sind gegen die so erhaltenen Streukurven wenig Einwendungen zu machen. Die Zählungen wurden ausgeführt mit den α-Strahlen von Th C' ($R = 8{,}617$ cm für 15° C und 76 cm Hg), die sich wegen ihrer langen Reichweite besonders eignen und leicht in genügender Intensität zu erhalten sind.

Eine bekannte Schwierigkeit der Spitzenzählmethode ist, daß neben den α-Strahlen auch β- und γ-Strahlen (letztere durch Sekundäreffekt) mitgezählt werden. Für das verwendete Th B-Präparat war dieser Umstand besonders störend, da es pro α-Teilchen Th C' noch drei β- und zwei γ-Strahlen aussendet. Die ersten Versuche beschäftigten sich deshalb mit der Frage: Welche Bedingungen sind zu erfüllen, damit der Zähler nur auf α-Teilchen anspricht? Es ergab sich:

1. Das Zählergehäuse muß negativ aufgeladen werden.
2. Die Spannung muß möglichst niedrig gehalten werden.

Im unteren Teile des empfindlichen Bereiches bei negativer Spannung sind nämlich die β-Ausschläge noch von unmerklicher Größe gegenüber den α-Ausschlägen. Wie gut dies erfüllt ist, beweist folgender Versuch: Ein unmittelbar vor dem Zähler liegendes Mesothorpräparat von 2 mg Ra-Äquivalent, das normalerweise etwa 1000 mal so viel β- und γ-Ausschläge hervorgerufen hätte, brachte nur einen kleinen, ganz ruhigen** Dauerausschlag hervor, der die gleichzeitige Zählung von α-Ausschlägen in keiner Weise behinderte***. Außerdem fehlten die sonst sehr störenden spontanen Ausschläge gänzlich. Die Größe des α-Ausschlages erwies sich als von der Geschwindigkeit des α-Teilchens abhängig. Bei noch niedrigerer Spannung wurden die Unterschiede in den einzelnen α-Aus-

* Als die Arbeit von Briggs erschien, waren unsere Untersuchungen bereits im Gange.

** Auch auf einer Filmaufnahme des Elektrometerfadens waren keine Einzelausschläge erkennbar.

*** Die Möglichkeit, einen Zähler herzustellen, der nur auf α-Strahlen reagiert, wird voraussichtlich auch für andere Zwecke von Nutzen sein können. Im Kieler Institut wird in dieser Richtung weitergearbeitet.

schlägen immer größer. Um die α-Strahlen noch quantitativ zählen zu können, wurde daher die Spannung so reguliert, daß ein Elektrometer mit der Empfindlichkeit von etwa $^1/_{10}$ Volt pro Skalenteil noch normalgroße Ausschläge zeigte.

Als absorbierendes Material für die Streuungsmessungen wurde gewählt: Luft, Glimmer, Wismut und Aluminiumfolien.

§ 5. Die Messungen in Luft. Nachdem jede Störung durch β-Strahlen ausgeschaltet war, genügte folgende, sehr einfache Versuchsanordnung mit einer freien Luftstrecke in Zimmerluft: Ein mit dem aktiven Niederschlag der Thoremanation aktiviertes Stanniolblatt war auf dem Noniusschlitten eines festen Maßstabes angebracht und konnte mittels Schraube und Feder der Öffnung eines Spitzenzählers beliebig genähert und entfernt werden. Die Zähleröffnung mit 2.8 mm Durchmesser war von der Innenseite her durch ein sehr dünnes Celluloidhäutchen verschlossen. Der Halter, auf dem das Stanniolblatt lag, blendete eine Kreisfläche von 4,6 mm Durchmesser aus. Die Schaltung des Zählers war wie üblich (Einfadenelektrometer, Platinspitze mit Kügelchen), aber mit negativer Spannung am Gehäuse.

Die Variation der Entfernung erfolgte in unregelmäßiger Reihenfolge. Die statistischen Schwankungen der Emission des Präparats erfordern starke Häufung von Einzelmessungen. An verschiedenen Tagen wurden so die drei Kurven C I bis III der Tabelle 1 zu etwa je 7000 Strahlen erhalten. Die Ziffer n gibt an, aus wieviel Einzelmessungen das Mittel N gezogen ist, ist also gleichsam eine Gewichtsangabe zu N.

Tabelle 1. Vier Meßreihen in Luft.

C I 6847 α-Strahlen			C II 6932 α-Strahlen			C III 6370 α-Strahlen			C IV (s. § 8) 2387 α-Strahlen		
R cm	N α-Str. / 2 min	n-mal gezählt	R cm	N α-Str. / 3 min	n-mal gezählt	R cm	N α-Str. / 3 min	n-mal gezählt	R cm	N α-Str. / 3 min	n-mal gezählt
—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,963	185,2	3,4
7,824	179,4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7,922	180,4	3	7,942	183,0	3	7,942	180,4	5	7,965	172,6	3,4
8,020	175,2	3	—	—	—	8,041	177,6	6	8,162	182,3	3,4
8,119	185,3	5	8,140	183,1	8	8,141	183,6	5	8,324	171,3	3,4
8,217	178,0	6	8,239	176,2	9	8,241	179,1	4	8,370	150,3	3,4
8,315	170,9	8	8,338	169,0	9	8,340	161,7	6	8,481	117,1	3,4
8,414	150,4	9	8,436	141,7	10	8,440	134,4	6	8,582	44,7	3,4
8,512	98,2	7	8,535	73,9	6	8,540	77,4	7	8,678	3,6	3,4
8,610	26,5	6	8,634	17,0	3	8,640	16,6	4	—	—	—
8,708	2,9	5	—	—	—	8,740	1,0	1	9,576	0	3,4

An den Zahlen der Tabelle sind bereits die folgenden Korrektionen angebracht:

1. Korrektion für die Änderung der Teilchenzahl mit dem Quadrat der Entfernung.

2. Korrektion für den zeitlichen Abfall der Emission des Präparats mit Hilfe einer Tabelle. Die Halbwertszeit von Th B ist 10,6 Stunden, Versuchsdauer bis zu 8 Stunden.

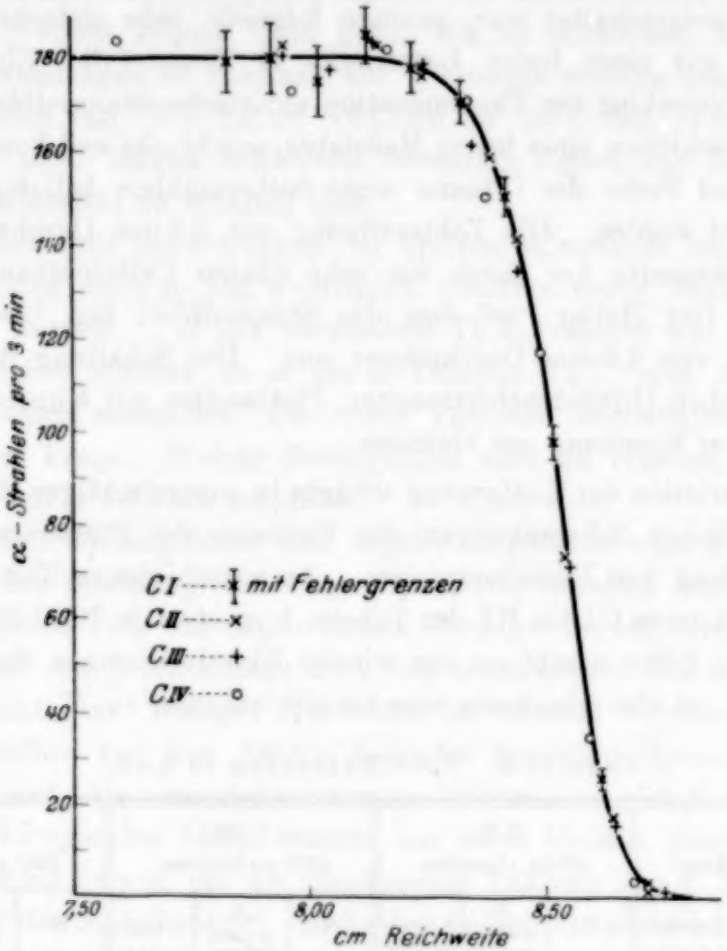


Fig. 4. Sammelkurve von 22536 Strahlen für Luft (15° C, 76 cm Hg).

3. Reduktion der Reichweiten auf 15° C Temperatur und 760 mm Hg-Druck.

4. Reduktion der Teilchenzahlen auf die gleiche Anfangsintensität (180), nötig zur Übereinanderlagerung der drei Kurven.

Das Ergebnis dieser Übereinanderlagerung zeigt Fig. 4. Die Kreuze + sind die Meßwerte nach Tabelle 1, C I bis III, die Kreise ○ sind die Meßwerte nach C IV, einer später besprochenen Messung nach anderer Methode.

Es ist gebräuchlich*, unter „mittlerer Streubreite" das Intervall von 92 bis 8 % der Anfangsstrahlenzahl zu verstehen. Danach erstreckt sich hier die mittlere Streubreite von $8{,}35_3$ bis $8{,}64_8$ cm und ist also 2,95 mm groß. Die Streuung ist aber, wie später gezeigt wird, unsymmetrisch und zeigt einen Überschuß an kurzen Strahlen.

Für die später anzustellenden theoretischen Berechnungen ist es wichtig, die Streukurve von Luft mit der von Glimmer vergleichen zu können. Da man eine Glimmerplatte als ideal planparallele Schicht ansehen darf, genügte die in Fig. 5 angedeutete Versuchsanordnung.

Das aktivierte Blech B war in einem festen Abstand vor der Öffnung des Spitzenzählers Z angebracht. Die eingeschaltete Glimmerplatte Gl konnte mittels Zeiger und Teilkreis um bestimmte Winkel φ gedreht werden, wodurch die Reichweite der durchfliegenden α-Teilchen proportional $\cos\varphi$ variiert werden kann.

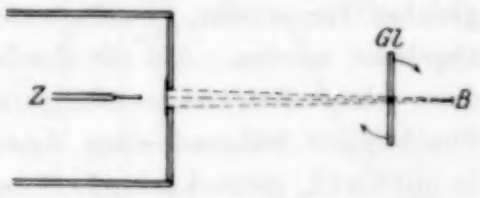


Fig. 5. Versuchsanordnung für Glimmer.

Als mittlere Streubreite in Glimmer wurde 3,5 mm gefunden gegenüber 2,95 mm in Luft. Nach Bohrs Theorie soll die Streuung in Glimmer um etwa 9 % größer sein als in Luft**, so daß die Übereinstimmung mit der Theorie befriedigend ist. Es sei jedoch betont, daß Glimmer als sehr kompliziert zusammengesetzter Stoff für die Prüfung der Bohrschen Theorie keine geeignete Substanz ist. Denn dem mittleren Atom in Glimmer kommt die Kernladung 10 bis 11 zu, und die vereinfachenden Voraussetzungen der Bohrschen Theorie gelten nur für $Z < 10$. Dieser Einwand muß auch gegen die Messungen von Briggs gemacht werden.

Bevor die Folgerungen aus diesen Messungen für Luft und Glimmer gezogen werden, erscheint es zweckmäßig, die Fehler zu diskutieren, die den Kurvenverlauf beeinflußt haben könnten. Die Fehler machen sich fast durchweg in dem Sinne geltend, daß sie die Schwankungsbreite (von 2,95 mm in Luft und von 3,5 mm in Glimmer) vergrößern.

§ 6. Fehlerdiskussion für die Luftkurve. Es wurde angestrebt, jeden Fehler soweit herabzudrücken, daß er die Reichweite von

---

* Bei einer Verteilungskurve von der mathematisch strengen Form eines Gaußschen Fehlerintegrals (vgl. die Formel in § 7) würde nämlich die mittlere Streubreite gleich $2a$ sein und sich von 92,13 ... bis 7,86 ... % der Anfangsstrahlenzahl erstrecken.

** Vgl. Briggs, l. c. S. 334.

8,62 cm nicht mehr als 0,1 mm, d. h. nicht mehr als 0,12 % beeinflußte. Als Fehlermöglichkeiten kommen in Betracht:

1. Druck- und Temperaturschwankungen während der Tagesmessung erzeugen entsprechende Reichweiteschwankungen. Die angestrebte Genauigkeit von 0,12 % machte es nötig, Druckänderungen von 0,9 mm und Temperaturänderungen von $^1/_3{}^0$ C bei der Berechnung der zugehörigen Reichweiten zu berücksichtigen.

2. Die Feuchtigkeit der Luft bedingt eine Verlängerung der Reichweite. Denn während die Reichweite in trockener Luft 8,62 cm beträgt, berechnet sich nach Philipp, Meitner und Freitag die Reichweite in reinem Wasserdampf zu 11,8 cm. Eine einfache Rechnung zeigt, daß dann z. B. die Reichweite in Luft von 18° C bei 50 % Feuchtigkeit um + 0,33 mm länger ist als in trockener Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur. Daher mußte die Feuchtigkeit mittels Hygrometer abgelesen werden. Auf die absolute Größe der Schwankungsbreite hatte diese kleine Reichweiteverlängerung keinen merklichen Einfluß, da die Feuchtigkeit während einer Messung meist konstant blieb. Messungen in mit $CaCl_2$ getrockneter Luft ergaben keine kleinere Streubreite, so daß auch ein etwa auf dem Präparatblech unregelmäßig niedergeschlagenes Wasserhäutchen ohne Einfluß zu sein scheint.

3. Die kleine Reichweiteverkürzung durch das Luftäquivalent des Zelluloidhäutchens an der Zähleröffnung macht sich nicht bemerkbar, da sie sicher kleiner als 0,1 mm bleibt. Aus der Dichte von Zelluloid (gemessen zu etwa 1,5 g/cm³) und seiner atomaren Zusammensetzung* berechnet sich leicht, daß eine Schicht von 8 μ ein Luftäquivalent von 1 cm haben würde. Um ein Luftäquivalent von 0,1 mm nicht zu überschreiten, muß also die Schicht dünner als 0,08 μ sein. Nach der Methode von Trenktrog** (ein Tröpfchen Zaponlack auf eine Wasseroberfläche) konnten leicht Häutchen von dieser geringen Dicke hergestellt werden.

4. Nichtpunktförmigkeit des Präparats und Zählerlochs. Geometrisch genommen standen sich Präparatblech B und Zählerfenster F gegenüber wie zwei parallele koaxiale Kreisflächen. Aus den gegebenen Abmessungen berechnet sich leicht, daß auch im ungünstigsten Falle der größtmögliche Wegunterschied einzelner Strahlen kleiner als 0,1 mm bleibt.

5. Ansprechen des Spitzenzählers. Eine andere Frage ist, wie tief der α-Strahl in den Zählraum eingedrungen sein muß, um eine Spitzenentladung auslösen zu können. Da bei einem Zähler normaler

* Dammer, Chem. Technologie der Jetztzeit 1911, S. 55.
** W. Trenktrog, Dissertation Kiel 1923.

Empfindlichkeit die Größe des Ausschlages in sehr weiten Grenzen von der Primärionisation unabhängig ist, so daß sogar β-Strahlen ebenso große Ausschläge wie α-Strahlen erzeugen, darf man im allgemeinen damit rechnen, daß der α-Strahl höchstens nur etwa $^1/_{10}$ mm einzudringen braucht. Diese normale Empfindlichkeit lag aber bei unserer nur α-Strahlen zählenden Anordnung nicht vor. Die Größe des Ausschlages stieg gegen Ende der Reichweite zunächst auf etwa den doppelten Betrag an, erreichte ein Maximum und nahm dann rasch ab. In Anbetracht der Geschwindigkeitsstreuung im Bündel ist es jedoch verständlich, daß die Ausschlagsgröße auch an ein und der selben Reichweitenstelle größeren statistischen Schwankungen unterlag und ferner, daß die Verteilungskurve der Ausschläge vom Einsetzen des Streubereichs an bis ganz gegen Null konvergieren muß, da hier schon immer einige Strahlen am äußersten Ende ihrer Reichweite gezählt werden. Daß trotzdem quantitativ gezählt wird, wurde vor allem dadurch geprüft, daß vom Anfang der Reichweite bis zum Einsetzen des Streubereichs die Teilchenzahlen trotz der Verschiedenheit der Ausschlagsgrößen konstant bleiben.

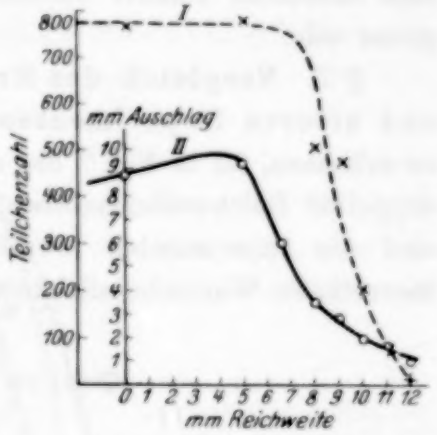


Fig. 6. ×-Kurve I: Abnahme der Teilchenzahl in den letzten 12 mm der Reichweite. ○-Kurve II: Zugehörige mittlere Ausschlagsgrößen im Elektrometer.

Die Verhältnisse innerhalb des Streubereichs zeigt Fig. 6. Es ist eine photographische Registrierung der Ausschläge in den letzten 12 mm der Reichweite. Man sieht, daß die mittlere Ausschlagsgröße — es wurde stets das arithmetische Mittel der zehn größten Ausschläge genommen — im Maximum etwa 9,7 mm betrug und am Ende des Streubereichs auf etwa 1 mm herabging. Die Sichtbarkeitsgrenze war mindestens $^1/_2$ mm. Daß noch kleinere Ausschläge nicht mehr mitgezählt werden, ist zwar eine Unvollkommenheit der Methode, aber erstens sind solche Ausschläge sehr selten, zweitens bringt ihre Vernachlässigung nur eine kleine Gesamtverschiebung aller Streuungskurven hervor, die für den Zahlenwert der Streuung selbst gleichgültig ist.

6. Statistische Schwankungen der Emission des Präparats. Die Genauigkeit der Meßpunkte der Kurven in Fig. 5 wird am meisten durch statistische Schwankung der Zählreihen beeinträchtigt. Je mehr Ausschläge zur Gewinnung eines Meßpunkts gewählt werden, desto

genauer ist sein Wert; und zwar ist die mittlere Abweichung vom wahrscheinlichsten Wert $N \pm \sqrt{N}$, zählt man n-mal, so verringert sich die Unsicherheit auf $N \pm \sqrt{\frac{N}{n}}$. Die hiernach berechneten Fehlergrenzen sind in der Kurve I mit ⊥ an jedem Punkte bezeichnet und geben somit ein anschauliches Bild der erreichten Gesamtgenauigkeit.

Die Größe des Streubereichs, d. h. von 92 % bis 8 % der Anfangsstrahlenzahl, läßt sich ablesen zu 2,95 mm ± 0,14 mm, also mit einer Unsicherheit von etwa 4,7 %. Der Verteilungskoeffizient der Kurve, zu dem sämtliche Punkte verwertet werden, dürfte also etwa 3 bis 4 % genau sein.

§ 7. Vergleich des Ergebnisses für Luft mit der Theorie und älteren Experimenten. Um Feinheiten der gemessenen Kurve zu erkennen, ist in Fig. 7 der abfallende Teil der Kurve noch einmal im doppelten Reichweitenmaßstab dargestellt. Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell erhaltenen. Alle durchgelegten Kurven sind theoretische Wahrscheinlichkeitskurven*, d. h. Gaußsche Fehlerintegrale

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^2} dx,$$

und die zugehörigen Ableitungen

$$\Phi'(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^2}.$$

In diesen Formeln ist x die Abweichung von der wahrscheinlichsten Reichweite R_0, und die Konstante a hat die anschauliche Bedeutung einer statistisch mittleren Abweichung, die bisher mit $\pm \bar{\Delta} R$ bezeichnet wurde. In unserer Figur ist im Punkte M die Anfangsstrahlenzahl 180 auf den Halbwert 90 gesunken. Die zugehörige Reichweite $R_0 = 8{,}519$ cm müßte die wahrscheinlichste sein, da vom Mittelpunkt aus betrachtet die obere und untere Hälfte eines reinen Fehlerintegrals spiegelbildsymmetrisch ist.

Alle von M aus gezogenen Kurven sind vom Typ $\Phi(x)$:

1. Die gestrichelte Kurve PMQ mit $a = 0{,}091_3$ cm ist die theoretische nach Bohr. Man sieht jedoch, daß die experimentelle Streuung viel größer ist, als diese steile Kurve erwarten läßt.

* Die Zahlenwerte wurden den Funktionstafeln von E. Jahnke und F. Emde entnommen.

2. Wenn man nach Briggs den theoretischen Streuparameter P verdoppelt, so ergibt sich die flachere Kurve RMN. $a_{\text{Briggs}} = \sqrt{2}\, a_{\text{Bohr}} = 0{,}129$ cm. Die untere Hälfte dieser Kurve, MN, schließt sich, wie man sieht, den experimentellen Punkten genau an. Oberhalb M liegen jedoch alle Beobachtungspunkte deutlich unterhalb der Briggsschen Kurve MR. Die gemessene Streuung ist also unsymmetrisch (Überschuß

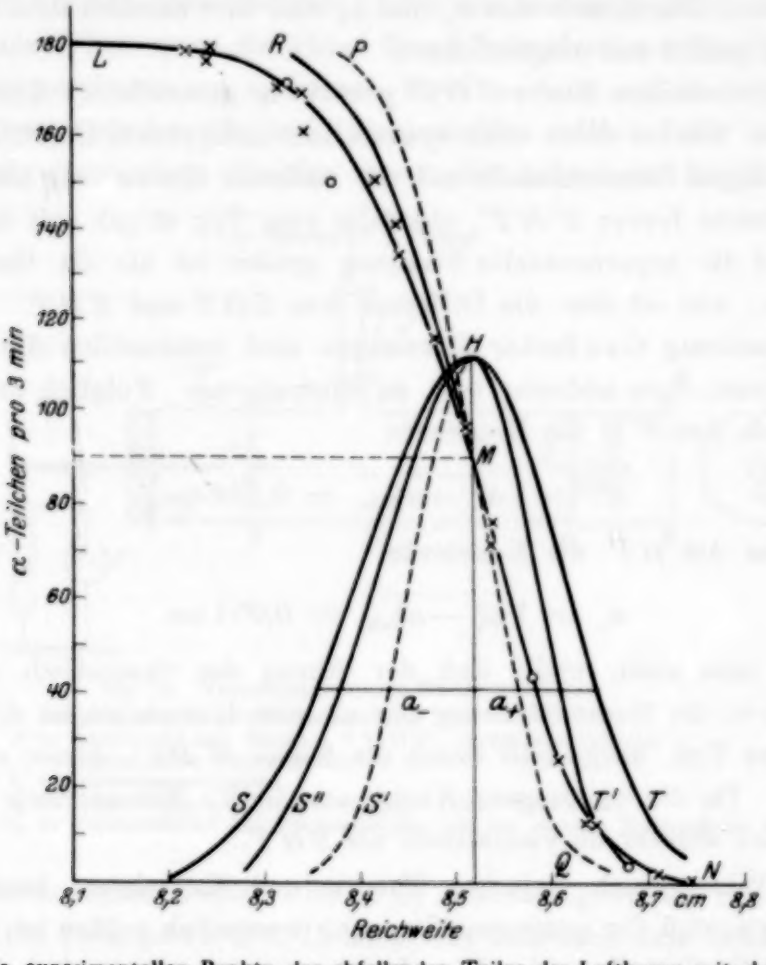


Fig. 7. Die experimentellen Punkte des abfallenden Teiles der Luftkurve mit durchgelegten Wahrscheinlichkeitskurven. Die beste Darstellung gibt die Kurve LMN mit deren erster Ableitung SHT.

an kurzen Strahlen) und durch ein einfaches Fehlerintegral $\Phi(x)$ gar nicht wiederzugeben. Auf der oberen Hälfte würde besser die Kurve LM mit $a = 0{,}166$ cm passen.

3. Die Kurve LMN liefert also die beste Darstellung der gemessenen Punkte. Sie ist jedoch zusammengesetzt aus zwei halben Gaußschen Fehlerkurven mit verschiedenen Konstanten, nämlich

$a_- = 0{,}166$ cm für den oberen Zweig LM

und $a_+ = 0{,}129$ cm für den unteren Zweig MN.
Die mittlere Abweichung vom wahrscheinlichsten Wert R_0 nach der negativen Seite hin (a_-) ist also bedeutend größer als die entsprechende positive (a_+).

An der Verteilungskurve SHT, welche die erste Ableitung $\Phi'(x)$ zur experimentellen Kurve LMN ist, sieht man dies auch in anschaulicher Form. Die Konstanten a_- und a_+ sind hier nämlich ihrer richtigen Bedeutung gemäß mit eingezeichnet.

Die viel steilere Kurve $S'HT'$ gehört zur gestrichelten Kurve PMQ von Bohr. Sie ist daher auch symmetrisch; die rechte Hälfte ist wegen eines zufälligen Zusammenfalls mit der nächsten Kurve voll ausgezogen.

Die letzte Kurve $S''HT'$, ebenfalls vom Typ $\Phi'(x)$, soll darstellen, um wieviel die experimentelle Streuung größer ist als die theoretische von Bohr, und ist also die Differenz von SHT und $S'HT'$. Bei der Zusammensetzung Gaußscher Streuungen sind bekanntlich die Schwankungsquadrate a^2 zu addieren bzw. zu subtrahieren. Folglich erhalte ich hier für den Ast $S''H$ die Konstante

$$a'_- = \sqrt{a_-^2 - a_{\text{Bohr}}^2} = 0{,}139 \text{ cm},$$

und für den Ast HT' die Konstante

$$a'_+ = \sqrt{a_+^2 - a_{\text{Bohr}}^2} = 0{,}091 \text{ cm}.$$

Wie man sieht, stellt sich der Abzug der theoretisch erklärten Streuung von der Gesamtstreuung nur als eine Korrektion an dieser dar. Der größere Teil, dargestellt durch die Kurve $S''HT'$, bleibt also noch unerklärt. Da die abgezogene Kurve von Bohr symmetrisch war, ist $S''HT'$ noch stärker unsymmetrisch als SHT.

Der Widerspruch zwischen Theorie und Experiment besteht also sowohl darin, daß die gemessene Streuung wesentlich größer ist, als auch darin, daß die Verteilung der Einzelreichweiten unsymmetrisch ist.

Dies ist auch von fast allen früheren Autoren bereits festgestellt, wenn auch die Genauigkeit zu bestimmten quantitativen Angaben meist nicht ausreichte. Nur Briggs findet keinen merklichen Überschuß an kurzen Strahlen, aber abgesehen von den Symmetrieverhältnissen ist, wie erwähnt, die Abweichung seiner Messung von der Theorie von derselben Größenordnung wie bei uns. Da die Messung von Briggs sich auf Glimmer bezieht, unsere aber auf Luft, erschien es nötig, zunächst noch andere Substanzen zu untersuchen, zumal eine mit wesentlich höherer Ordnungszahl.

§ 8. Die Messungen in Wismut. Streuungsmessungen in Substanzen extrem hoher Atomnummer sind, außer den sehr indirekten Ionisationsmessungen von Henderson, bisher noch nicht ausgeführt worden. Die experimentelle Schwierigkeit liegt darin, feste Folien von verbürgter Gleichmäßigkeit der Schichtdicke zu erhalten. Henderson suchte dies z. B. so zu erreichen, daß er 128 der dünnsten geschmiedeten Goldfolien übereinanderschichtete. Die von uns eingeschlagene Methode beruht darauf, homogene Schichten durch Schmelzen von Metall zwischen zwei Glimmerplatten zu erzielen. Zwei weitere aus demselben Stück geschnittene, zwischengelegte Glimmerstreifen sollten dafür sorgen, daß der flüssig gewordene Tropfen durch die aufgelegte Bleibeschwerung

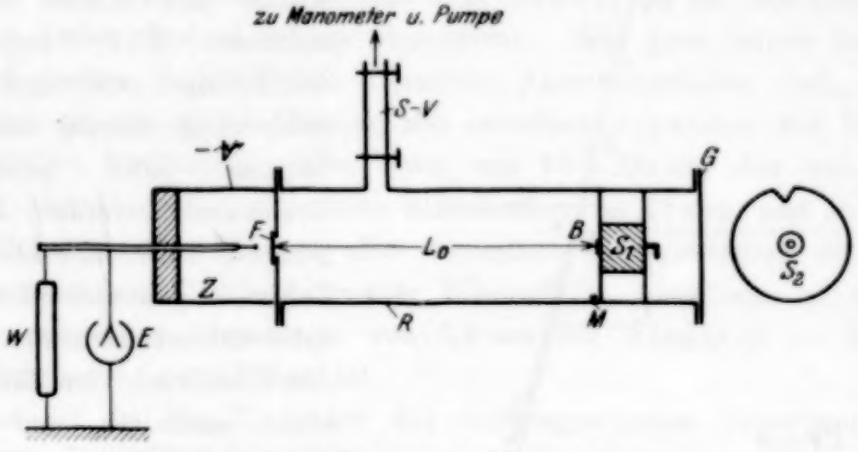


Fig. 7a. Versuchsanordnung für Wismutfolien.
Z = Spitzenzähler mit Glimmerfenster *F*.
R = Ansatzrohr aus Messing, 5 × 25 cm, rechts verschlossen durch eine Glasplatte *G*.
S-V = Schleusungsvolumen.
S_1 = Präparatträger, angeschoben gegen feste Marken *M*.
S_2 = Vorderansicht des Präparatträgers mit der aktiven Stanniolfolie *B*.

gerade bis zu deren Dicke (1 bis 20 μ) zusammengedrückt würde. Die so hergestellte Folie (etwa 2 × 15 mm) läßt sich nach dem Erkalten leicht mit Hilfe einer Rasierklinge unversehrt ablösen. Die beiderseitige Oberfläche zeichnet sich durch besten Hochglanz aus.

Dieses Verfahren eignet sich sowohl für Wismut (Schmelzpunkt 271° C) als auch für Zinn (232° C), Blei (327° C) und Jod (114° C). Die halblichtdurchlässigen Jodfolien mußten natürlich in den schützenden Glimmerplatten belassen werden, und auch die Bleifolien verloren in der freien Luft rasch ihren Glanz. Für den vorliegenden Zweck der Streuungsmessung eigneten sich am besten die Wismutfolien, da Wismut mit dem Atomgewicht 209,0 und der Ordnungszahl 83 eine der schwersten Substanzen und zugleich luftbeständig ist.

Die bisherige Versuchsanordnung mit direkter Variation der Entfernung wurde wie in Fig. 7a abgeändert. In einem festen, genau ausgemessenen Abstand L_0 vom Zählerfenster F befand sich der Präparatträger S, auf dessen Vorderfläche das aktivierte Staniolblatt aufgeklebt war. Über dem Stanniolblatt lag die zu untersuchende Folie und eine 1 bis 2 mm weite Lochblende aus 0,1 mm starkem Kupferblech. Die Reichweiten des ausgeblendeten α-Strahlenbündels wurden variiert durch Änderung des Luftdrucks im Ansatzrohr R. Um die häufigen Ablesungen des Luftdrucks am Manometer zu vermeiden, wurde das kleine Schleusvolumen S-V angebracht. Durch ein- oder mehrmalige Schleusung konnte rasch und bequem jeder gewünschte Druck erzielt werden. Das bisherige Zelluloidfenster am Zähler, in dem weiterhin Atmosphärendruck herrschte, konnte den Überdruck vom Zähler her nicht aushalten und wurde durch ein Glimmerblättchen von $1{,}43_6$ cm Luftäquivalent ersetzt. Ein dünneres Blättchen zu nehmen, erschien wegen der Durchbiegungsgefahr nicht ratsam. Wenn dies Blättchen nämlich von den einzelnen α-Strahlen des Bündels in verschiedenen Winkeln durchsetzt wird, kann sich eine merkliche Zusatzstreuung ergeben. Es wurde deswegen zur Prüfung der neuen Apparatur unter Anwendung photographischer Registrierung noch eine Kurve in Luft aufgenommen, die aber keinerlei systematische Abweichungen von den mit der früheren Anordnung aufgenommenen Luftkurven zeigte. Diese Kurve C IV ist daher bei der Sammelkurve Fig. 4 mitverwertet.

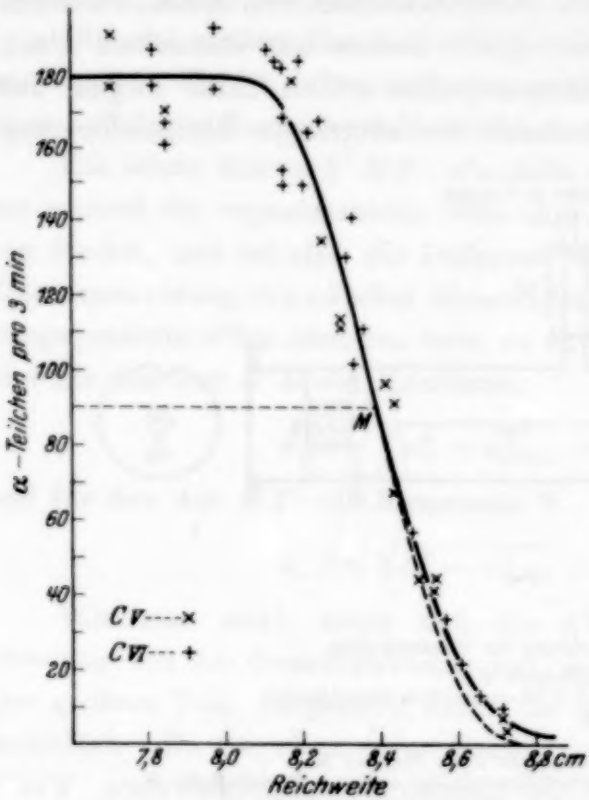


Fig. 7b. Zwei Meßreihen in Wismut. Im ganzen 6381 Strahlen gezählt. Die Folie war 12 μ dick und mit einem Lochdurchmesser 1,1 bzw. 1,5 mm ausgeblendet. Die Reichweiten beziehen sich auf Luft von 15° C und 76 cm Hg.

Für die Streuungsmessung in Wismut wurde eine Folie von 12 μ Dicke verwendet. Da sie von länglicher Form war, konnte die Gleichmäßigkeit der Dicke noch dadurch geprüft werden, daß zwei gegenüber-

liegende Stellen zur Messung ausgewählt wurden. Das Ergebnis der beiden Meßreihen C V und C VI wird in Fig. 7 b gezeigt. Da beide bereits auf gleichen Druck und gleiche Temperatur, nämlich 15° C und 760 mm Hg, umgerechnet sind, sind sie in der Figur schon übereinandergelagert. Daß sie so gut aufeinanderfallen, ist ein Beweis für die Homogenität der Folie. Die Größe des Streubereichs von 92 % bis 8 % der Anfangsstrahlenzahl ergibt sich zu 4,9 mm.

Diese Streubreite ist also viel größer als die für Luft 2,95 mm. Trotzdem kann man sie aber auch nicht als übermäßig bezeichnen, was für die Frage, wie weit sie durch Unregelmäßigkeiten der Schicht vergrößert ist, wichtig ist. Die Streuwirkung von gewöhnlichen Folien ist jedenfalls noch weit größer. So fand z. B. Henderson für eine Eisenfolie von 4 cm Luftäquivalent 20 mm Streubreite. Wie groß ferner die Unregelmäßigkeiten in käuflichen gewalzten Aluminiumfolien sind, wurde durch eine genaue eigene Messung mit derselben Apparatur wie für die Wismutfolien festgestellt: Eine Folie von 10 μ Dicke, also von etwa 1,7 cm Luftäquivalent, zeigte eine Streubreite von 11 mm, und eine von 20 μ 5,5 mm*. Wir glauben also, besonders in Anbetracht der Herstellungsweise und Prüfung unserer Wismutfolie, annehmen zu dürfen, daß die gemessene Streubreite von 4,9 mm für Wismut ($Z = 83$) im wesentlichen die „natürliche“ ist.

Nun ist in Fig. 7 b außer der vollausgezogenen experimentellen Kurve von deren Mittelpunkt M aus noch eine gestrichelte Kurve nach

* Da diese Messungen vielleicht von einigem praktischen Interesse sind, seien sie noch etwas eingehender beschrieben: Untersucht wurden zwei gewalzte Folien von verschiedener Dicke, eine von 20 μ und eine von 10 μ, die von der Firma Neufeldt & Kuhnke, Kiel bezogen waren. Die beiden aufgenommenen Kurven von etwa 8000 Strahlen waren unsymmetrisch und wurden nach derselben in § 7 für die Luftkurve genau beschriebenen Methode analysiert. Nachdem die für Aluminium ($z = 13$) mutmaßliche natürliche Streuung abgezogen war (eine nur kleine Korrektion), ergab sich für die Inhomogenität der Schichtdicke folgendes Endergebnis:

	Mittlere Verdünnung	Mittlere Verdickung	Mittlere Abweichung vom wahrscheinlichsten Wert
Folie 10 μ . .	$-0{,}99\,\mu$	$+5{,}2\,\mu$	$10\,\mu \pm 3{,}1\,\mu$
Folie 20 μ . .	$-0{,}94\,\mu$	$+1{,}9\,\mu$	$20\,\mu \pm 1{,}4\,\mu$

Als wahrscheinlichste oder normale Dicke ist hier die durch Wägung bestimmte eingesetzt. Daß die Verdickungen der Schicht in beiden Fällen größer sind als die entsprechenden Verdünnungen, hängt vielleicht damit zusammen, daß eine Verdickung ja prinzipiell bis zu einem beliebigen Vielfachen der normalen Dicke gehen kann, eine Verdünnung aber nur bis höchstens zur einfachen Dicke der Folie, d. h. bis zu einem Loche.

unten gezogen. Diese Kurve ist die spiegelbildlich nach unten projizierte obere Hälfte, die eigentlich mit der unteren Hälfte genau zusammenfallen müßte. Da dies nicht der Fall ist, erhalten wir das bemerkenswerte Ergebnis, daß auch die Wismutkurve etwas unsymmetrisch ist, aber im umgekehrten Sinne wie in Luft: es zeigt sich ein kleiner Überschuß an langen Strahlen.

§ 9. Theoretische Diskussion der Wismutkurve. Ein Vergleich des Bremsvorgangs in Luft ($\bar{Z} = 7{,}2$) und Wismut ($Z = 83$) ist besonders interessant, da die theoretische Sachlage recht verschieden ist. Man übersieht die Verhältnisse am einfachsten, wenn man die Stoffe bei derselben absoluten Elektronendichte vergleicht. Nur die dann noch verbleibenden Reichweitedifferenzen haben ja tiefere Ursachen, wie z. B. verschiedene Bindung der Elektronen an den Kern. Diese Bindung diktiert einen räumlich begrenzten „Bremstrichter“ *, dessen Radius sehr rasch mit wachsender Ordnungszahl abnimmt. Man vergleiche hierzu die Tabelle 2.

Tabelle 2. Zum Vergleich eines Bremstrichters eines α-Strahles in verschiedenen Substanzen.

	Atom	H	He	Luft	Al	Bi
	Kernladungszahl z	1	2	7,20	13	83
1. Bremsvermögen	pro Atom	1	1,57	4,66	6,27	21,3
	pro Einzelelektron . .	1	0,785	0,647	0,428	0,257
2. Reichweite	bei d. Elektronendichte von Luft in cm. . .	5,58	7,10	8,617	13,0	21,7
	bei d. Elektronendichte von Wismut in μ . .	8,73	11,1	13,5	20,4	34
3. Kernbindung	mittlere Eigenfrequenz in $10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$	3,5	5,9	44	88	?
	$p_{0\,v}$ in Å.-E.	10,5	6,2	0,84	0,42	0,03 ?

Die Elektronendichte in Luft von 15° C und 760 mm Hg ist:

$3{,}690 \cdot 10^{20}$ Elektronen/cm³.

Die Elektronendichte für festes Wismut ist:

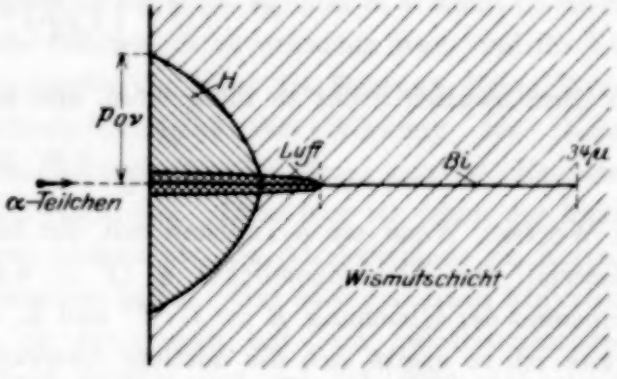
$2{,}360 \cdot 10^{24}$ Elektronen/cm³.

Spalte 1 zeigt für fünf Materialien die Werte s des atomaren Bremsvermögens. In der unteren Reihe stehen die entsprechenden Werte bezogen auf das Einzelelektron, also die Bremswerte s/z für gleiche Elektronendichte.

* Vgl. die Einführung dieses Begriffes in § 2.

Spalte 2 zeigt, welche Unterschiede in den Reichweiten der Stoffe verbleiben, wenn man sie bei derselben Elektronendichte vergleicht: $R = \text{const}\ \frac{z}{s}$. Als Vergleichsdichte ist in Reihe 1 die Elektronendichte für Luft von 15° C und 760 mm Hg, in Reihe 2 die für festes Wismut genommen. Die Reichweiten ($R_{\text{Luft}} = 8{,}617$ cm, $R_{\text{Bi}} = 34\,\mu$) beziehen sich auf die α-Strahlen von Th C'.

Spalte 3 schließlich gibt die Unterschiede in der Art der Kernbindung an. Die angegebenen „mittleren" Eigenfrequenzen ν sind aufzufassen als Mittelwerte über alle im Atom vorandenen verschiedenartig gebundenen Gruppen von Elektronen.



Figur zu Tabelle 2.

Die letzte Reihe in der Tabelle gibt nach Bohrs Formel

$$p_\nu = \frac{1{,}123\, v}{2\pi\nu}$$

den Anfangsradius $p_{0\nu}$ des Bremstrichters für den Fall an, daß ein α-Teilchen von Th C' mit der Geschwindigkeit $v_0 = 2{,}063 \cdot 10^9$ cm/sec in die materielle Schicht eindringt.

In der unteren Zeichnung dringt z. B. ein solches α-Teilchen aus dem Vakuum in eine Wismutschicht ein, in der es in einer Tiefe von 34 μ stecken bleibt. Denkt man sich nun dieselben Wismutelektronen so lose an den Kern gebunden wie in Wasserstoff und Luft, so könnte der Strahl nur 8,73 bzw. 13,5 μ eindringen. Das zugehörige Größenverhältnis der Bremstrichter für Wasserstoff und Luft ist im richtigen Maßstabsverhältnis angegeben. Der sehr lange Wismuttrichter ist nur als schmale Linie angedeutet, da er um mehrere Zehnerpotenzen enger als in Luft ist.

Dieses Bild zeigt anschaulich, daß die Streuung der Reichweiten mit steigender Ordnungszahl anwachsen muß. Denn obwohl die lineare Ausdehnung des Bremstrichters bei höheren Ordnungszahlen größer wird, so nimmt doch sein Volumen stark ab. Die Gesamtzahl der an der Abbremsung eines α-Teilchens beteiligten Einzelelektronen muß also sinken, und wenn dadurch die Bedeutung der wenigen intensiven Stöße in un-

mittelbarer Nähe der Bahnlinie des α-Teilchens zunimmt, so hat das größere Streuung zur Folge.

Wo die Gebiete der intensiven Stöße liegen, hängt ferner von der Art ab, wie die Geschwindigkeit und Energie T des α-Teilchens längs seiner Bahn R abnimmt. Diese Funktion ist nun leider, wie Gleichung (3), § 2 zeigt, sehr verwickelt, und es ist besser, sie etwas zu vereinfachen. Gehe ich, wie in solchen Fällen üblich, von einem Exponentialgesetz aus:

$$R = \text{const}\, T^r,$$

so wird die weitere Rechnung sehr erleichtert; die Gleichung (4), § 2

$$a^2 = 2P \int_0^T \left(\frac{dR}{dT}\right)^3 dT$$

ist dann nämlich leicht zu integrieren, und es folgt:

$$a^2 = \frac{r^3}{3r-2} \cdot 2P \,.\, R_0^3\, T_0^{-2},$$

in Worten: Wenn ein α-Teilchen mit der kinetischen Energie T_0 in ein Material der Elektronendichte σ ($P = 4\pi\sigma e^2 E^2$) eindringt, r der Exponent der Gleichung $R = C\,.\,T^r$ und R_0 die wahrscheinlichste Reichweite ist, so ergibt sich die mittlere Abweichung a nach obiger Formel.

Ersetze ich a durch den relativen Koeffizienten $\varrho = \frac{a}{R_0}$, so folgt:

$$\varrho^2 = \frac{r^3}{3r-2} \cdot 2P \,.\, R_0\, T_0^{-2}.$$

Zum Vergleich der Streuung in Luft und Wismut bei der gleichen Elektronendichte erhalte ich also:

$$\frac{\varrho_{Bi}^2}{\varrho_{Luft}^2} = \frac{r_{Bi}^3\,(3r_{Luft}-2)}{r_{Luft}^3\,(3r_{Bi}-2)} \cdot \frac{R_{0Bi}}{R_{0Luft}}.$$

Zahlenmäßig ist einzusetzen:

$$\left.\begin{aligned} r_{Luft} &= \frac{2{,}96}{2} = 1{,}48 \\ r_{Bi} &= \frac{2{,}50}{2} = 1{,}25 \end{aligned}\right\}^{*} \qquad \left.\begin{aligned} R_{0Luft} &= 8{,}6\ \text{cm} \\ R_{0Bi} &= 21{,}7\ \text{cm} \end{aligned}\right\}^{**}.$$

Es ergibt sich dann $\frac{\varrho_{Bi}}{\varrho_{Luft}} = 1{,}67$. Da nach Bohr die mittlere Streubreite für Luft $2a_{Luft} = 1{,}83$ mm sein soll, so folgt für Wismut

* Nach L. Flamm und R. Schumann, Ann. d. Phys. **50**, 655, 1916; der Wert für Wismut ist leicht nach dem für Gold zu extrapolieren.

** Vgl. Tabelle 2 in diesem Paragraphen.

$2a_{Bi} = 1{,}67 \times 1{,}83$ mm $= 3{,}1$ mm. Gemessen wurde, wie erwähnt, 4,9 mm, also ein erheblich größerer Wert. Die Differenz wird noch größer, wenn man bedenkt, daß die Wismutschicht nur 12 μ dick war und nur die ersten 35 % der Reichweite ausfüllte. Würden auch die restlichen 65 % der Reichweite in Wismut statt in Luft und Glimmer verlaufen, so wäre die Streubreite noch um schätzungsweise 10 % größer. Für Wismut reicht also die Bohrsche Theorie* noch schlechter aus als für Luft.

§ 10. Deutung des Unterschiedes zwischen experimentellen und theoretischen Kurven. Die Reichweitestreuung sowohl in Luft ($\bar{Z} = 7{,}20$) als auch in Glimmer ($\bar{Z} =$ etwa 10) und in Wismut ($Z = 83$) ist also wesentlich größer als theoretisch zu erwarten war, und für Luft und Wismut auch noch unsymmetrisch. Für die Deutung dieses Widerspruches ist zunächst festzuhalten, daß die Wirkung der Dichteschwankungen der Elektronen theoretisch vollkommen klar ist. Höchstens bei Wismut könnte man im Zweifel sein. Denn hier ist schon der Radius des Bremstrichters bedeutend kleiner als die Atomabstände im Kristall, ja sogar kleiner als die Atomradien selbst. Hat man nun einen Einkristall vor sich, so ist fraglich, ob dann noch mit rein zufallsstatistischen Dichteschwankungen gerechnet werden darf und sich nicht vielmehr die speziellen Aufbaugesetze des Kristalls (Durchgangskanäle und Verdichtungslinien) bemerkbar machen**. Es scheint aber unmöglich zu sein, mit den Dichteschwankungen der Elektronen allein auszukommen.

Als weitere Streuungsquelle kommen die erst kürzlich von G. H. Henderson, E. Rutherford und G. H. Briggs näher untersuchten Umladungserscheinungen des α-Teilchens in Betracht. Der Meinung von Briggs, daß die Umladungen die Reichweitestreuung nicht merklich vergrößern, können wir nicht beistimmen***, wenn auch zugegeben werden darf, daß sich hieraus nur eine Korrektion der Theorie von 10 bis 15 % herleiten läßt. Gesucht ist jedoch eine Streuungsquelle, welche die Reichweitestreuung in erster Linie, also mehr als die Dichteschwankungen der Elektronen, beeinflußt.

---

* Genaue Werte will allerdings auch Bohrs Theorie nur für leichte Atome $Z < 10$ geben.

** Nach K. Heil hängt in Kristallen Reichweite und Reichweitestreuung von der Richtung des Bündels zur optischen Achse ab. K. Heil, Ann. d. Phys. (4) **61**, 201, 1920.

*** Die Reichweite des α-Teilchens ist im einfach geladenen Zustand viermal größer als im zweifach geladenen, und die Umladungszahl wird statistischen Schwankungen unterworfen sein.

Es soll im folgenden die Ansicht näher begründet werden, daß für die Streuung nicht nur Zahl und Lage der Elektronen, sondern auch ihre Bahngeschwindigkeit im Atom maßgebend ist. Bohr rechnet nämlich mit ruhenden Elektronen, bzw. er macht die ausdrückliche Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit v_{El} der Elektronen gegenüber der Geschwindigkeit v_α des α-Teilchens zu vernachlässigen ist. Das ist aber, wie wir heute genauer übersehen, höchstens für Wasserstoff und Helium zutreffend. In allen anderen Atomen kommen Geschwindigkeiten vor, die im Bereiche der radioaktiven Geschwindigkeiten der α-Strahlen liegen oder sogar noch größer sind. Als mittlere α-Strahlgeschwindigkeit darf man nämlich ungefähr $\bar{v}_\alpha = 8{,}\bar{2} \cdot 10^8$ cm/sec rechnen, da diese Geschwindigkeit etwa 40 % der Anfangsgeschwindigkeit von ThC′ und 60 % der Anfangsgeschwindigkeit von Uran I beträgt. Drückt man diese Mittelgeschwindigkeit $\bar{v}_\alpha$ zum Vergleich mit Elektronengeschwindigkeiten ebenfalls in Volt-Geschwindigkeit aus, so ergibt sich etwa 190 Volt, also etwa die Geschwindigkeit der beiden K-Elektronen von Beryllium ($Z = 4$).

Eine exakte Einführung der Bahngeschwindigkeiten der Elektronen in die Theorie ist schwierig, zumal noch ziemlich ungeklärt ist, wie weit das ursprüngliche Atommodell von Bohr mit planetartig kreisenden Teilchen der Wirklichkeit entspricht und ob überhaupt von linearen Bahngeschwindigkeiten gesprochen werden kann. Demnach können hier nur einige qualitative Andeutungen gemacht werden. Ich vergleiche den Unterschied, der sich bei Rechnung mit bewegten statt mit ruhenden Elektronen ergibt, am elementaren Stoßprozeß zwischen dem α-Teilchen und einem Einzelelektron*. Im Stoßabstand p vom ruhenden Elektron fliege ein α-Teilchen mit der Geschwindigkeit v_α vorbei (siehe Fig. 8). Dann ist nach Gleichung (1), § 2 die ans Elektron übertragene Energie:

$$Q = \frac{\text{const}}{p^2 v_\alpha^2}.$$

Denkt man sich jetzt das Elektron bewegt, etwa kreisförmig wie in der Fig. 8 angedeutet, so wird sich eine andere Energie Q' ergeben, die außer von p und v_α auch noch von v_{El} abhängen wird. Denn unter der Stoßgeschwindigkeit ist jetzt die zeitlich veränderliche Relativgeschwindigkeit zwischen α-Teilchen und Elektron zu verstehen. Fig. 9 zeigt den Verlauf des energetischen Korrektionsfaktors Q'/Q für verschiedene v_{El} bei festgehaltenem v_α. Für $v_{El} < v_\alpha$ wird an bewegte Elektronen mehr Energie

* M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926, behandelt dies Problem vom quantenmechanischen Standpunkt.

übertragen als an ruhende, für $v_{El} = v_\alpha$ am meisten und für $v_{El} > v_\alpha$ fällt die Kurve wieder ab, erst rasch, dann langsamer, bald ist die Energie Q' sogar kleiner als Q.

Der Einfluß der Elektronenbewegungen auf die Reichweite des allmählich gebremsten α-Teilchens ist hiernach — wenigstens qualitativ — leicht zu übersehen: In einem mit zunächst ruhenden Elektronen erfüllten Raum habe z. B. die Reichweite den Wert R_0. Denke ich mir jetzt die Elektronen mäßig bewegt, so verkürzt sich die Reichweite und erreicht für $v_{El} = \bar{v}_\alpha$ ihren Minimalwert, wird dann aber für $v_{El} > \bar{v}_\alpha$ wieder

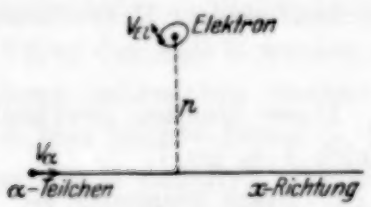


Fig. 8. Der Einzelstoßprozeß unter Mitberücksichtigung der Elektronenbewegung.

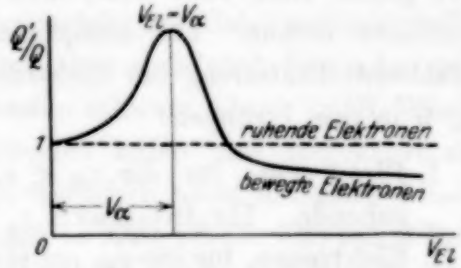


Fig. 9. Die Abhängigkeit des energetischen Korrektionsfaktors Q'/Q von v_{El} bei festgehaltenem v_α.

größer, um für $v_{El} \gg \bar{v}_\alpha$ sogar länger als R_0 zu werden. Zum Quantitativen dieser Erscheinung sei nur noch bemerkt, daß die Reichweite von der dritten Potenz der Geschwindigkeit abhängt*, während die Proportionalität mit der Elektronendichte nur einfach ist.

Der Einfluß der Elektronenbewegungen auf die Streuung der Einzelreichweiten läßt sich nach ganz ähnlichen Betrachtungen übersehen: In einem mit ruhenden Elektronen erfüllten Raum rühren die individuellen Reichweitedifferenzen von Dichteschwankungen in einem verhältnismäßig engen Raumgebiet her, wo die intensiven Stöße erfolgen. Besteht nun aber das Absorptionsmaterial aus Atomen mit bewegten Elektronen, und zwar verschieden schnellen *K*-, *L*- und *M*-Elektronen, so ist damit noch eine neue Streuungsquelle gegeben. Denn es macht für die individuellen Reichweitedifferenzen einen großen Unterschied aus, ob jene wenigen intensiven Stöße solche mit zufällig überwiegend *K*-Elektronen waren oder z. B. mit überwiegend langsamen *M*-Elektronen.

Zur näheren Betrachtung werde zunächst das Elementargesetz, nach dem Bohr die Streuung berechnet, durch ein kleines Beispiel erläutert: Ein Raumelement im Abstand p von der Bahnlinie des α-Teilchens ent-

* Vgl. z. B. die Geigersche Formel für Luft: $R = \text{const } v^3$.

halte 100 Elektronen. Bei Annahme von Dichteschwankungen ist 100 jedoch nur der wahrscheinlichste Wert. Die mittlere Abweichung ist nach dem „Gesetz der großen Zahlen“ $\pm\sqrt{100}$, also 100 ± 10. Der Bremswert des Raumelements schwankt also in symmetrischer Weise um 100. Hieraus ist leicht einzusehen, daß auch die zugehörige Reichweitenstreuung symmetrisch wird (normale Gaußsche Zufallskurve), was auch durch Integration über alle Raumelemente der Umgebung nicht geändert wird.

Die Voraussetzung hierbei, daß alle 100 Elektronen in ihrem Bremswert gleich sind, fällt aber, sobald ich mit verschieden raschen Atomelektronen rechne. Für kompliziertere Atome empfiehlt sich eine vereinfachende Einteilung der Elektronen im Sinne unserer Korrektionskurve Fig. 9 in drei Gruppen:

I. Elektronen, für die $v_{El} \ll v_\alpha$ ist. Diese bremsen praktisch wie ruhende. Ihr Bremswert s_0 sei gleich $1 \cdot s_I = 1$.
II. Elektronen, für die $v_{El} =$ etwa v_α ist. Stark bremsend: $s_{II} > 1$.
III. Elektronen, für die $v_{El} \gg v_\alpha$ ist. Schwach bremsend: $s_{III} < 1$.

Zu Gruppe I wird in allen wirklichen Atomen die überwiegende Mehrzahl gehören, weil ja die Besetzungszahlen von der K-Schale an immer mehr zunehmen. Der schnellen Gruppe III gehören also meist viel weniger an und ebenfalls der Gruppe II wegen der ganz speziellen Geschwindigkeitsbedingung.

Zur Berechnung der von dieser Geschwindigkeitsverteilung herrührenden Streuwirkung gehe ich wieder von obigem Beispiel aus: Im betrachteten Raumelement sei jetzt die Dichte der Elektronen ideal, so daß dauernd 100 Elektronen enthalten sind. Von diesen mögen nun aber 80 der Gruppe I, und je 10 der Gruppe II und III angehören. Da das angenommene Verteilungsverhältnis

$$\text{II} : \text{I} : \text{III} = 10 : 80 : 10$$

statistischen Schwankungen unterliegen wird, ist der gesamte Bremswert S des Raumelements trotz der idealen Dichte nicht konstant. Denn wenn zufällig die stark bremsende Gruppe II im Überschuß ist, etwa im Verhältnis

$$13 : 77 : 10,$$

so ist S größer als S_0. Umgekehrt ist S kleiner im Falle einer entsprechenden Verteilung

$$10 : 77 : 13.$$

Nun sind aber die beiden gewählten Extremfälle gleich wahrscheinlich, woraus folgendes zu schließen ist:

Fall A: Wenn $(s_{II} - s_I) > (s_I - s_{III})$ ist, d. h. wenn der Überschuß eines extrem stark bremsenden Elektrons die Reichweite mehr verkürzt, als der Überschuß eines extrem schwach bremsenden Elektrons diese verlängert, so sind in der Verteilungskurve der Einzelreichweiten kurze Reichweiten häufiger als lange.

Fall B: Wenn $(s_I - s_{III}) > (s_{II} - s_I)$ ist, so ergibt sich umgekehrt ein Überschuß an langen Strahlen.

Diese ganze Betrachtung ist nur sehr roh. Sie dürfte aber die Möglichkeit einer Zerstörung der Symmetrie der Reichweitenverteilung aufgezeigt haben. Vielleicht kann man aber auch noch folgendes sagen:

Unter den Fall B werden am ehesten schwere Atome (z. B. Wismut) mit ihren zahlreichen raschen Elektronen fallen und umgekehrt unter Fall A eher leichte Atome (z. B. Luft, natürlich nicht die ganz einfachen Atome wie H und He). Wenn demnach in Luft ($\overline{Z} = 7{,}2$) kurze Reichweiten und in Wismut ($Z = 83$) lange Reichweiten im Überschuß sind, so muß dazwischen (etwa bei Glimmer? $\overline{Z} = 10 - 11$) ein Gebiet liegen, wo die Verteilungskurve der Reichweiten gerade symmetrisch ist.

Dieses war aber gerade das vorher unverständliche experimentelle Ergebnis: Luft zeigte einen Überschuß an kurzen Strahlen, die Glimmerkurve ist nach Briggs nahezu symmetrisch, und Wismut zeigt einen Überschuß an langen Strahlen; in allen drei Fällen ist die Streuung wesentlich zu groß, was qualitativ ebenfalls verständlich wurde.

Unsere Vermutung über die Bedeutung der Elektronenbewegungen im Atom auf die Abbremsung eines α-Teilchens kann sich aber noch auf ein Argument ganz anderer Art stützen. Hiervon handelt der nächste Paragraph.

§ 11. Einfluß der Elektronenbewegungen auf das atomare Bremsvermögen. Die Bohrsche Theorie benötigt zur Berechnung des atomaren Bremsvermögens zwei Materialkonstanten:

1. die Ordnungszahl Z und 2. den Mittelwert des Logarithmus der charakteristischen Frequenzen $\frac{1}{Z}\sum_1^Z \ln \nu_i$, also Elektronendichte und Elektronenbindung des Stoffes. Umgekehrt lassen sich auch aus gegebenen Experimentalwerten diese beiden Konstanten berechnen und zwar unabhängig voneinander. Zur Prüfung seiner Theorie berechnet Bohr*

* N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913.

daher nach den Messungen von Marsden und Taylor die Ordnungszahlen Z für Al, Sn, Au und Pb und findet folgende falschen Werte:

für Al 14 (statt 13), Sn 38 (statt 50),
„ Au 38 („ 50), Pb 65 („ 82).

Den hierin liegenden Widerspruch zwischen Theorie und Experiment für den Bohr keine bestimmte Erklärung versucht, übersieht man leichter an Hand der Fig. 10, welche die Abhängigkeit des Bremsvermögens s von der Ordnungszahl z des Atoms zeigt. Die vollausgezogene Kurve ist die experimentelle, d. h. eine Sammelkurve aller bisher gemessenen Bremswerte, und unverändert aus einem Artikel von Geiger im Handbuch der Physik* entnommen. Nach der Bohrschen Theorie mit ruhenden Elektronen würde die gestrichelte Kurve folgen. Denn da sich Zinn, Gold und Blei so verhalten, als ob die Elektronendichte im Metall geringer wäre, als sich nach den Ordnungszahlen berechnet, muß auch das theoretische Bremsvermögen in den angegebenen Verhältnissen höher bzw. für Aluminium niedriger sein. Man sieht, daß die Abweichungen wieder ganz im Sinne unserer Korrektionskurve liegen: also bei schweren Atomen mit überwiegend schnellbewegten Elektronen zu kleine Energieabsorption, bei leichten Atomen zu große, während etwa bei Al (13) ein Ausgleich stattfindet.

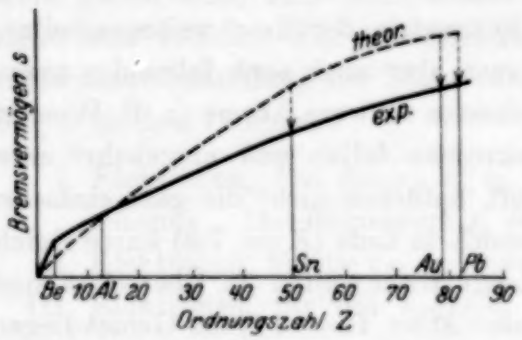


Fig. 10. Abhängigkeit des atomaren Bremsvermögens von der Ordnungszahl. Die gestrichelte Kurve ergibt sich nach Bohrs Theorie mit ruhenden Elektronen.

Eine Prüfung unserer Korrektionskurve (Fig. 9) ist jedoch noch auf eine einfachere Weise möglich. Das charakteristische an der Korrektion ist nämlich, daß sie für $v_{El} = \bar{v}_a$ am größten wird, so daß eine Art Resonanzwirkung** vorliegt; und ich frage nun, in welchen Atomen dieser Fall einmal verwirklicht sein kann. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß ohne eingehende Rechnungen nicht klar ist, welcher Mittelwert $\bar{v}_a$ der Geschwindigkeit des α-Teilchens auf seinem Wege durch das absor-

* Handb. d. Phys. von H. Geiger und K. Scheel, Bd. XXIV, 163, 1927.

** Wenn man nach einer anschaulichen Erklärung hierfür sucht, so denke man sich etwa den Extremfall, daß α-Teilchen und Elektron beide gleichsinnig parallel mit derselben Geschwindigkeit bewegt sind. Die Energie Q' würde maximal groß, da das Elektron vollständig eingefangen werden würde. Läuft das Elektron auf einem kleinen Kreise um, so bleibt diese maximale Energieabgabe auch in der günstigsten Stellung auf die Dauer eines Zeitelements beschränkt.

bierende Material einzusetzen ist. Die ganz rohe Abschätzung in § 10 ergab $\bar{v}_a = 8 \cdot 10^8$ cm/sec, d. i. 190 Volt Geschwindigkeit für Elektronen. Dies ist aber etwa die Geschwindigkeit der beiden K-Elektronen von Beryllium ($Z = 4$), für die 186 Volt angegeben wird. Nun liegt, wie die experimentelle Kurve Fig. 10 zeigt, das fragliche Maximum $v_{\text{El}} = \bar{v}_a$ auch deutlich bei Be (4). Bei solcher Auffassung wäre dann die experimentelle Merkwürdigkeit* erklärt, weshalb Beryllium ein anormal großes Bremsvermögen hat.

Dieselbe kritische Resonanzgeschwindigkeit von etwa 190 Volt muß nun aber noch in anderen Schalen L, M, N... bei Atomen höherer Ordnungszahl mehrfach wiederkehren, und in allen diesen Fällen ist ebenfalls ein anormal großes Bremsvermögen den umgebenden Atomen gegenüber zu erwarten, so daß eine Periodizität des Bremsvermögens entsteht. Nach dem System der Röntgenterme (Moseleylinien) kann man sich leicht einen gewissen Überblick über alle in den Atomen vorkommenden Bahngeschwindigkeiten verschaffen. Die kritische Geschwindigkeit von etwa 190 Volt kommt danach — in jeder Schale bei einem anderen Atom — 13mal vor. Welche Atome auf diese Weise ausgezeichnet werden, ersehe man aus Tabelle 3. Alle diese 13 Atome müssen also ein anormales, und zwar wie Beryllium ein extrem großes Bremsvermögen haben.

Tabelle 3.

Die Bahngeschwindigkeit von 190 Volt ± 15 Volt kommt in folgenden Atomen vor:

Schale	Atom	Schale	Atom
K	Beryllium	N_2	Cäsium
L_1	Schwefel	N_3	Barium
L_2, L_3	Chlor	N_4	Thulium
M_1	Arsen	N_5	Ytterbium
M_2, M_3	Brom	N_6	Wismut
M_4, M_5	Zirkonium	N_7, O_1	Polonium?
N_1	Jod		

Wie gut dies erfüllt ist, soll Fig. 11 zeigen. Es handelt sich hier um dieselbe bereits erwähnte Zusammenstellung aller bisher gemessenen Bremswerte aus dem Handbuch der Physik, nur diesmal mit allen Einzelwerten. Die durchgelegte Kurve verbindet die einzelnen Meßpunkte ohne Rücksicht auf kleine Unregelmäßigkeiten. Es ist deswegen besonders auffällig, daß manche Atome ein anormal großes Bremsvermögen haben, zuerst z. B. Be. Dieses Atom weicht zwar nur wenig ab, doch ist dabei zu

* Vgl. die Diskussion bei H. Rausch v. Traubenberg, ZS. f. Phys. **5**, 396, 1921.

beachten, daß hier schon die graphisch ausgeglichene Kurve selbst eine Ausbuchtung zeigt, die in der Bohrschen Theorie der Reichweite nicht begründet werden kann*.

Von den genannten 13 Atomen sind sechs gemessen**, und alle diese verhalten sich anormal, und zwar von einer kleinen Verschiebung bei A

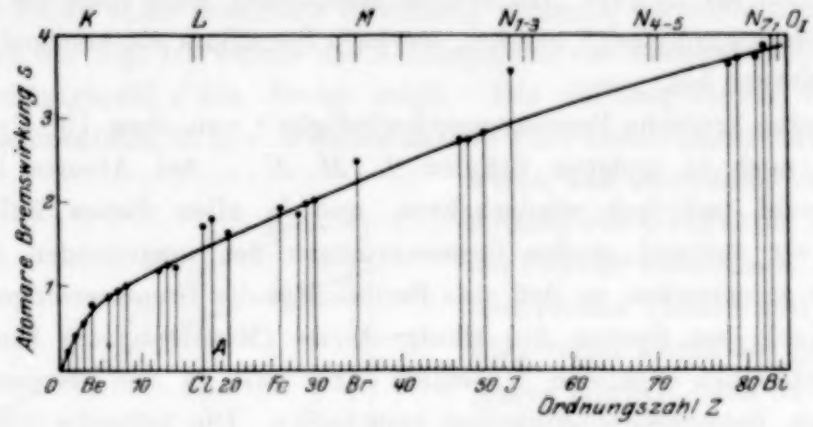


Fig. 11. Periodizität des Bremsvermögens für α-Strahlen.

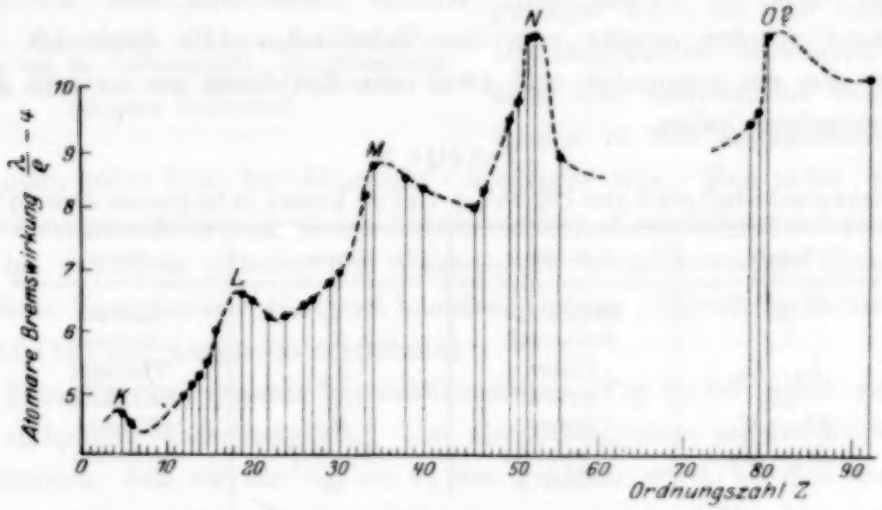


Fig. 12. Periodizität des Bremsvermögens für β-Strahlen.

abgesehen nur diese, wie man durch Vergleich mit den oben angegebenen Strichen sehen kann. Durch Meßfehler dürften die zum Teil großen Abweichungen schwerlich zu erklären sein. In den Meßwerten steckt nämlich nur eine Reichweitenbestimmung, also eine reine Längenmessung, die leicht mit großer Genauigkeit durchgeführt werden kann.

---

* Vgl. Fig. 10.

** Der Wert für Wismut, $s_{Bi} = 4.3$, entstammt einer eigenen Messung.

Einen guten Beweis dafür, daß die Periodizität des Bremsvermögens jedenfalls experimentell gesichert ist, gibt die entsprechende Kurve für β-Strahlen* (Fig. 12). Die einzelnen Perioden in dieser Kurve dürften sich ebenfalls, wie eingezeichnet, den einzelnen Schalen K, L, M ... zuordnen lassen. Die Absorption von β-Strahlen muß ja prinzipiell den gleichen Gesetzen folgen wie die von α-Strahlen. Auch für β-Strahlen existiert z. B. eine gewisse kritische Geschwindigkeit, für welche die Energieabsorption ein Maximum zeigt. Für Luft ist

$$v_{\text{El krit.}} = 7{,}2 \cdot 10^8 \text{ cm/sec},$$

d. i. etwa 150 Volt gegenüber dem entsprechenden Wert für α-Strahlen, der Geschwindigkeit für das Maximum der Braggschen Ionisationskurve,

$$v_{\alpha\text{ krit.}} = 8{,}2 \cdot 10^8 \text{ cm/sec},$$

d. i. etwa 190 Volt.

Bothe** hat bereits auf die Ähnlichkeit der Unregelmäßigkeiten in den Kurven für α- und β-Strahlen (Fig. 11 und 12) hingewiesen. Aber eine theoretische Erklärung scheint bisher noch nicht versucht worden zu sein. Rausch v. Traubenberg*** vermutet, daß alle Atome mit hohem Atomvolumen ein extrem großes Bremsvermögen hätten, wie z. B. Argon, Brom und Jod. Dem kann jedoch der Fall Beryllium entgegengehalten werden. Denn Beryllium hat ein besonders kleines Atomvolumen. Von unserem Standpunkt hat es aber mit Ar, Br und J dieselbe Bahngeschwindigkeit im Atom gemeinsam.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Einführung der Relativgeschwindigkeit beim Bremsvorgang nicht nur für die Streuung der Reichweiten wichtig ist, sondern auch eine neue Möglichkeit bietet, manche Unregelmäßigkeiten des atomaren Bremsvermögens theoretisch zu deuten.

§ 12. Schlußübersicht. Es wurde die Reichweitestreuung der α-Strahlen von Th C′ in Luft, Glimmer und Wismut sowie in gewalzten Aluminiumfolien mit dem Geigerschen Spitzenzähler untersucht.

a) Als mittlere Streubreite in Luft von 15° C und 76 cm Hg wurde der Wert $2{,}95 \pm 0{,}10$ mm gefunden. Die Streuung in Glimmer ist nur wenig größer. Die mittlere Streubreite im Wismut beträgt etwa 5,4 mm Luftäquivalent.

---

* J. A. Crowther, Phil. Mag. **12**, 379, 1906.
** W. Bothe, Jahrb. d. Rad. **20**, 46, 1924.
*** l. c.

b) Die Symmetrieverhältnisse in der Verteilungskurve der Einzelreichweiten sind derartig, daß sich in Luft ein Überschuß an kurzen Strahlen zeigt, in Glimmer nahezu Symmetrie herrscht und in Wismut ein Überschuß an langen Strahlen vorhanden ist.

c) Die Theorie von Flamm und Bohr, die in ihrer einfachen Form nur die Dichteschwankung der Elektronen berücksichtigt, führt in allen drei Fällen zu einer wesentlich geringeren und symmetrisch verteilten Streuung. Zur Lösung dieses Widerspruchs wurde die Vermutung aufgestellt, daß die Geschwindigkeiten der Elektronen im Atom nicht wie bisher vernachlässigt werden dürfen. Zur Begründung dieser Vermutung wurden sowohl die eigenen Streuungsmessungen herangezogen als auch einige noch unerklärte Unregelmäßigkeiten im Bremsvermögen der Atome.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Kieler Universität ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Geiger, auf dessen Anregung sie unternommen wurde, bin ich zu großem Dank verpflichtet, sowohl für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, als auch für das unermüdliche freundliche Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Einige wertvolle Ratschläge verdanke ich Herrn Professor Dr. Kossel.

Für die Herstellung der radioaktiven Präparate möchte ich auch Herrn Dr. Klemperer meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Autorenregister.

Ambarzumian, V. Über eine Frage der Eigenwerttheorie. S. 690.

Anderson, Wilhelm. Zur Theorie von G. I. Pokrowski über die obere Grenze für die Masse eines Sternes. S. 597.

Assenbergh, B. van s. Minnaert.

Beck, Gottfried. Die zeitliche Quantelung der Bewegung. S. 675.

Berek, M. Über die wirkliche Abbildung von Nichtselbstleuchtern und ihre Grenzen. S. 483.

Beutler, H. und Josephy, B. Resonanz bei Stößen in der Fluoreszenz und Chemilumineszenz. S. 747.

Björck, Sigge. Eine neuentdeckte Beziehung zwischen den Grenzfrequenzen in der charakteristischen Röntgenstrahlung. S. 228.

Bloch, F. Zur Suszeptibilität und Widerstandsänderung der Metalle im Magnetfeld. S. 216.

Bothe, W. und Fränz, H. Über die Ausbeute bei Atomzertrümmerungsversuchen. S. 313.

Broszko, M. Über die Grundprinzipien der speziellen Relativitätstheorie Einsteins. S. 151.

Bruin, T. L. de. Über das zweite Funkenspektrum des Kaliums, K III. S. 658.

Carrelli, Antonio. Über die Theorie der sensibilisierten Fluoreszenz. S. 210.

Chalfin, E. Über die γ-Strahlung der Radioelemente. S. 130.

Czerny, M. Über Photographie im Ultraroten. S. 1.

— Zum Raman-Effekt des Quarzes. S. 317.

Daene, H. und Schmerwitz, G. Prüfung der theoretischen Erklärungen der Sekundärelektronenemission von Isolatoren und damit zusammenhängende Erscheinungen. S. 404.

Dolejšek, V. und Pestrecov, K. Über die Feinstruktur des K-Niveauverlaufs. S. 566.

Dorsch, K. E. und Kallmann, H. Über die Bildung von Wasserstoffatomen durch Stoß langsamer Elektronen. S. 80.

Ehrenberg, W. Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Graphit. S. 234.

Enskog, D. Über den Verlauf der α-Umwandlung. S. 639.

Ferchmin, A. und Frisch, S. Die Duplizität der D-Terme von Kalium und Natrium. S. 326.

Fischer, V. Beiträge zur Thermodynamik der Gemische. S. 138.

Fränz, H. s. Bothe.

Frisch, S. s. Ferchmin.

Gamow, G. Bemerkung zur Quantentheorie des radioaktiven Zerfalls. S. 601.

Goetz, Alexander. Der photoelektrische Effekt bei Zustandsänderungen der Kathode. S. 494.

Groosmuller, J. Th. s. Lakeman.

Heitler, W. und Herzberg, G. Eine spektroskopische Bestätigung der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung. S. 52.

Herzberg, G. s. Heitler.

Herzberger, M. Ein allgemeines optisches Gesetz. S. 237.

Ittmann, G. P. s. Kramers.

Jackson, D. A. Bemerkung zur Arbeit von John B. Taylor: „Das magnetische Moment des Lithiumatoms." S. 458.

Josephy, B. s. Beutler.

Kallmann, H. s. Dorsch.

Kaminsky, E. s. Kurdjumow.

Kar, K. C. und Mazumdar, R. C. Über das Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz. S. 308.

Karnop, R. und Sachs, G. Das Fließen von Metallkristallen bei Torsion. S. 605.

Kettmann, Gustav. Beiträge zur Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen. S. 198.

Klein, O. Die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der relativistischen Dynamik von Dirac. S. 157.

Klingelfuss, Fr. Die Funkenspannung bei Drucken $p < 760$ mm Hg und das Minimumpotential, unter Berücksichtigung der Elektrodenfunktion dargestellt. Dritter Nachtrag. S. 154.

Knauer, F. und Stern, O. Intensitätsmessungen an Molekularstrahlen von Gasen. S. 766.

— — Über die Reflexion von Molekularstrahlen. S. 779.

Kramers, H. A. Zur Struktur der Multiplett-S-Zustände in zweiatomigen Molekülen. I. S. 422.

— Zur Aufspaltung von Multiplett-S-Termen in zweiatomigen Molekülen. II. S. 429.

— und Ittmann, G. P. Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. S. 553.

Kudar, J. Bemerkung zur quantenmechanischen Deutung der Radioaktivität. S. 61.

— Zur Quantenmechanik der Radioaktivität. S. 95. II. S. 134.

— Wellenmechanische Begründung der Nernstschen Hypothese von der Wiederentstehung radioaktiver Elemente. S. 166.

Kurdjumow, G. und Kaminsky, E. Eine röntgenographische Untersuchung der Struktur des gehärteten Kohlenstoffstahls. S. 696.

Läuchli, A. Zur Absorption der ultravioletten Strahlung in Ozon. S. 92.

Lakeman, C. und Groosmuller, J. Th. Über mikroskopische Abbildungserscheinungen. S. 574.

— — Demonstrationsversuche zur mikroskopischen Abbilduug. S. 628.

Landsberg, Gr. u. Leontowitsch, M. Über die Intensität und die Temperaturabhängigkeit der Kombinationsstreuung. S. 439.

Leontowitsch, M. s. Landsberg.

Lingen, Steph. van der. Die Absorptionsspektren des Flußspats. S. 581.

Lukirsky, P. Über die Polarisation beim Comptoneffekt. S. 792.

Mark, H. und Wierl, R. Über die relativen Intensitäten der Starkeffektkomponenten von H_β und H_γ. S. 526.

Mazumdar, R. C. s. Kar.

— s. Ray.

Minnaert, M. u. Assenbergh, B. van. Intensitätsmessungen an Fraunhoferschen Linien. S. 248.

Münster, Cl. s. Szivessy.

Orthmann, W. u. Pringsheim, Peter. Über die Breite der Resonanzlinien und die Möglichkeit einer Rotverschiebung von Resonanzlinien durch vielfach wiederholte Streuung. S. 367.

Pattabhiramiah, P. und Rao, A. S. Serien im Arsen-VI-Spektrum. S. 587.

Peierls, Rudolf. Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte. S. 255.

Pestrecov, K. s. Dolejšek.

Philipp, K. Über den Ersatz des Wasserdampfes in der Wilsonschen Nebelkammer bei Atomzertrümmerungsversuchen. S. 100.

Piccard, A. und Stahel, E. Ein neuer Versuch über die Mitführung des Äthers. S. 312.

Pokrowski, G. I. Über einen scheinbaren Mie-Effekt und seine mögliche Rolle in der Atmosphärenoptik. S. 67.

Preisler, Peter. Die Reichweiteschwankungen der α-Strahlen. S. 857.

Pringsheim, Peter s. Orthmann.

Rao, A. S. s. Pattabhiramiah.

Raschevsky, N. v. Über Hysterese-Erscheinungen in physikalisch-chemischen Systemen. S. 102.

— Über Gleichgewichte und Reaktionen in Systemen mit sehr großer spezifischer Oberfläche. S. 107.

Ray, B. B. und Mazumdar, R. C. Ursprung der weichen Röntgenstrahlen bei den leichteren Elementen. S. 646.

Reiche, F. Zur quantenmechanischen Dispersionsformel des atomaren Wasserstoffs im Grundzustand. S. 168.

Reichenbach, Hans. Stetige Wahrscheinlichkeitsfolgen. S. 274.

— Zur Einordnung des neuen Einsteinschen Ansatzes über Gravitation und Elektrizität. S. 683.

Rieckhoff, H. und Zahn, H. Untersuchungen über die Hochfrequenzleitfähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen. S. 619.

Rubinowicz, A. Zur Frage nach der Intensität der Multipollinien. S. 267.

Rupp, E. Versuche zur Frage nach einer Polarisation der Elektronenwelle. S. 548.

Sachs, G. s. Karnop.

Samuel, R. Unpolare Bindung und Atomrefraktion. II. S. 380.

Schmerwitz, G. s. Daene.

Schmudde, Paul. Radiometerwirkung an dünnen Blättchen zwischen Platten von verschiedener Temperatur bei hohen Drucken. S. 331.

Sizoo, G. J. Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Nickel. S. 449.

Spiwak, G. Die Elektronen- und Ionenströme in Gasen bei niedrigen Drucken. S. 805.

Stahel, E. s. Piccard.

Steenbeck, Max. Zur Entstehung des normalen Kathodenfalles. S. 192.

Stern, O. s. Knauer.

Szilard, L. Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen. S. 840.

Szivessy, G. und Münster, Cl. Über eine Methode zur Messung schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten. S. 13.

Takeuchi, Tokio. Über die Superdispersion. S. 148.

— Berichtigung. S. 156.

Trumpy, B. Bemerkungen zur Frage der Verbreiterung von Spektrallinien. S. 57.

Waibel, F. Absorptionsmessungen in der Cäsiumhauptserie, Druckverbreiterung durch Eigendampfdruck. S. 459.

Wawilow, S. I. Die Lebensdauer der angeregten Moleküle in den wässerigen fluoreszierenden Lösungen. S. 665.

Wegerich, Anton. Über eine Ionisationsmethode zur Untersuchung von Korpuskularstrahlen und ihre Anwendung zum Nachweis von Atomtrümmern. S. 729.

Wierl, R. s. Mark.

Wigner, E. Eine Bemerkung zu Einsteins neuer Formulierung des allgemeinen Relativitätsprinzips. S. 592.

Williams, W. Ewart. Kombination eines Fabry-Perotschen Interferometers mit einem Spektroheliographen zur Bestimmung solarer Geschwindigkeiten und der Drehung der Sonne. S. 542.

Wolf, M. Die Kristallstruktur des festen Quecksilbers. S. 72.

Wolkowa, Z. Entstehung von Interferenzstreifen in den über eine freie gestörte Flüssigkeitsoberfläche gehenden Strahlen. S. 708.

Zahn, H. s. Rieckhoff.

Zaycoff, Raschco. Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein. S. 719.